

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG
VON QUECKSILBER (I)-SAUERSTOFF-
VERBINDUNGEN

von
Rainer Eder
aus Freudenberg

1978

DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON QUECKSILBER (I)-SAUERSTOFF- VERBINDUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Rainer Eder
aus Freudenberg

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.10.1978

Vorsitzender der

Promotionskommission: Universitätsprofessor Dr. E. Schweizer

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Geibel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom November 1975
bis Mai 1978 am Institut für Anorganische Chemie der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Brodersen

danke ich bestens für die Anregungen zur Bearbeitung des
Themas und die großzügig gewährte Unterstützung.

Bei den Herren Prof. Dr. G. Thiele und Dr. G. Liehr bedanke
ich mich für die Arbeiten zur röntgenographischen Struktur-
ermittlung.



Für wertvolle Anregungen und Diskussionen bedanke ich mich
bei den Herren

Prof. Dr. D. Breitingen

Prof. Dr. K. Geibel

und allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie.



A.	<u>Einleitung</u>	
1.1.	Problemstellung	1
1.2.	Literaturübersicht	3
1.2.1.	Quecksilber(I)-Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe	3
1.2.2.	Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen	4
1.2.3.	Quecksilber(I)-Verbindungen mit weiteren Elementen der 5. Hauptgruppe	6
1.2.4.	Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen	6
1.2.5.	Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen	8
1.2.6.	Quecksilber - Sauerstoff-Verbindungen	8
1.2.6.1.	Quecksilber(II)-Sauerstoff-Verbindungen	8
1.2.6.2.	Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen	9
1.2.6.3.	Quecksilber(I)-Verbindungen mit Sauerstoffsäuren	11
1.2.6.4.	Quecksilber(I)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden	12
B.	<u>Allgemeiner Teil und Ergebnisse</u>	
I.	Chemie des Quecksilbers der Oxidationsstufe +I	14
1.	Das Gleichgewicht $\text{Hg}^{\text{O}}/\text{Hg}^{\text{I}}/\text{Hg}^{\text{II}}$	14
2.	Die Quecksilber-Quecksilber-Bindung	15
2.1.	Allgemeine Prinzipien der Hg-Hg-Bindung	15
2.2.	Bindungslängen der Hg-Hg-Bindung	16
2.3.	Beständigkeit von Quecksilber(I)-Verbindungen in Lösung	17
3.	Arbeitsmethode	20
4.	Auswahl der Liganden	21

II.	Untersuchung von Quecksilber(I)-Salzen mit Ethern als Reaktionspartnern	25
1.	Allgemeines	25
2.	Donorfähigkeit von Ethern	26
3.	Reaktionen von aliphatischen Ethern mit Lewissäuren	27
3.1.	Faktoren, die die Donorfähigkeit beeinflussen	27
3.2.	Komplexe aliphatischer Ether	28
3.3.	Untersuchung der Reaktionen aliphatischer Ether mit Quecksilber(I)-Salzen	28
3.4.	Potentiometrische Untersuchungen von Quecksilber(I)-nitrat-Lösungen mit Ethern	30
4.	Untersuchungen mit aromatischen Ethern	31
4.1.	Umsetzungsversuche in protischen Lösungsmitteln	31
4.2.	Umsetzungen von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit aromatischen Ethern	33
4.2.1.	Umsetzung mit Anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	34
4.2.2.	Umsetzung mit Dibenzylether $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$	36
5.	Zyklische Ether	37
5.1.	Betrachtungen über die Donorfähigkeit zyklischer Ether	37
5.2.	Untersuchung des Komplexbildungsverhaltens von Quecksilber(I)-Salzen mit zyklischen Ethern	39
6.	Umsetzungen von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit aliphatischen Ethern in flüss. Schwefeldioxid	40
7.	Polyfunktionelle aliphatische Ether	40
7.1.	Komplexe polyfunktioneller aliphatischer Ether	41
7.2.	Untersuchungen der Umsetzungen von Quecksilber(I)-Salzen mit Polyethylenglykolethern	42

7.2.1.	Ethylen- und Polyethylenglykole und ihre Ether	42
7.2.2.	Umsetzungen mit Diethylenglykolderivaten	42
7.2.2.1.	Diethylenglykoldimethylether $C_6H_{14}O_3$	42
7.2.2.2.	Schwingungsspektren von Diethylenglykoldimethylether und seinem Quecksilber(I)-nitrat-Addukt	43
7.2.3.1	Der Quecksilber(I)-nitrat-Komplex des Diethylenglykoldiethylethers $C_8H_{18}O_3$	48
7.2.3.2.	Spektroskopische Untersuchungen am Komplex $Hg_2(Diethylenglykoldiethylether)_2(NO_3)_2$	48
7.2.3.3.	Darstellung und Untersuchung des Komplexes $Hg_2(Diethylenglykoldiethylether)_2(ClO_4)_2$	49
7.2.4.	Umsetzungsversuche von Diethylenglykoldibutylether mit Quecksilber(I)-Salzen	50
7.2.5.	Umsetzung von Triethylenglykoldimethylether $C_8H_{18}O_4$ mit Quecksilber(I)-nitrat	51
8.	Untersuchungen des Verhaltens von Quecksilber(I)-Salzen und zyklischen Ethern mit zwei und drei Sauerstoffatomen	53
8.1.	1,4-Dioxan als Ligand	53
8.1.1.	Versuche zur Darstellung von Komplexen zwischen Quecksilber(I)-Salzen und 1,4-Dioxan	54
8.1.2.	Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes aus 1,4-Dioxan und Quecksilber(I)-nitrat	55
8.1.3.	Röntgenographische Untersuchungen am Komplex $Hg_2(1,4-Dioxan)(NO_3)_2$	58
8.2.	Untersuchungen mit weiteren polyfunktionellen zyklischen Ethern	63
9.	Makrozyklische Polyether ("Kronenether")	67

9.1.	Allgemeines	67
9.2.	Nomenklatur der makrozyklischen Polyether	69
9.3.	Faktoren, welche die Bildung und Stabilität von Kronenetherkomplexen beeinflussen	72
9.4.	Zusammensetzung von Kronenetherkomplexen	73
9.5.	Darstellung und Eigenschaften von Komplexen aus $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Kronenethern	75
9.6.	Spektroskopische Untersuchungen an Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen	76
9.7.	Nachweis eines Komplexes von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Dibenzo-18-Krone-6	81
9.8.	Ergebnisse der Umsetzungen von Quecksilber(I)-perchlorat mit Kronenethern	83
9.9.	Spektroskopische Untersuchungen an Quecksilber(I)-perchlorat-Komplexen mit Kronenethern	84
9.10.	Strukturbetrachtungen an Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen	86
III.	Sauerstoffhaltige Verbindungen mit Stickstoffheteroatomen	
1.	Allgemeines	90
2.	Makrobizyklische Systeme ("Kryptate")	91
2.1.	Selektivität der Komplexbildung	92
2.2.	Strukturen der Kryptatkomplexe	93
3.	Zylindrische makrotrizyklische Liganden	94
3.1.	Komplexbildung und Selektivität	96
3.2.	Strukturen der Komplexe makrotrizyklischer Verbindungen	98
4.	Untersuchungen an Komplexen aus Quecksilber(I)-Salzen und makrozyklischen Liganden	100

C.	<u>Experimenteller Teil</u>	
1.	Gewinnung der Ausgangsverbindungen	105
1.1.	Quecksilber(I)-Salze	105
1.2.	Darstellung der Sauerstoff-Liganden	105
2.1.	Darstellung der Quecksilber(I)-Sauerstoff- Verbindungen	112
2.2.	Versuche zur Bestimmung der Löslichkeiten von Quecksilber(I)-Kronenetherkomplexen in apolaren Lösungsmitteln	117
3.	Umsetzungen in flüss. Schwefeldioxid	117
4.	Analysenmethoden	118
5.	Schwingungsspektren	120
6.	Kernresonanzspektren	120
7.	Potentiometrische Bestimmungen	121
8.	Röntgenographische Untersuchungen	121
9.	Dichtebestimmungen	122
D.	<u>Zusammenfassung</u>	123
E.	<u>Literaturüberblick</u>	126

A. Einleitung

1.1. Problemstellung

Quecksilber, ein Element, das der Menschheit seit dem Altertum bekannt ist, findet in Medizin und Technik seit langem Verwendung. In der jüngsten Vergangenheit ist es durch eine Reihe schwerer Unfälle - hier sei der Name Minamata stellvertretend genannt - weltweit in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Seit diesen Geschehnissen ist die Bedeutung von Quecksilber in der Reihe der Problemelemente von neuem erkannt worden, da es plötzlich nicht nur in zahllosen anorganischen und organischen Verbindungen in unserer Umwelt, sondern auch in vielen biologisch wirksamen Bindungsformen vorkommt. Durch diese vom Menschen vorgenommene Transformation des Quecksilbers in die Biosphäre wird unsere Gesellschaft vor neue schwerwiegende Probleme gestellt.

Aus diesen Gründen ist es naheliegend, daß die Grundlagenforschung über das Element Quecksilber und seine Verbindungen neues Interesse gewinnt. Während Quecksilber der Oxidationsstufe 0 und seine Verbindungen der Oxidationsstufe +II bis heute sehr intensiv untersucht worden sind, wurde das Verhalten des Quecksilbers in seiner unbeständigeren Oxidationsstufe +I weit weniger erforscht. Hier sind abgesehen von den lange bekannten Verbindungen der Quecksilber(I)-Halogenide des Nitrats, Perchlorats und einiger weiterer Salze, erst in den letzten Jahren eingehendere Untersuchungen vorgenommen worden, in deren Rahmen von verschiedenen Arbeitskreisen über Komplexverbindungen

des Quecksilber(I) mit stickstoff-, phosphor-, schwefel-, arsen- und selenhaltigen Donatoren in der Literatur berichtet worden ist. Weitgehend unbekannt sind jedoch beständige Verbindungen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +I und Liganden mit Sauerstoffatomen im Molekül.

In der vorliegenden Arbeit sollten nun Versuche unternommen werden, stabile Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen darzustellen und ihre Eigenschaften zu beschreiben. Dazu sollten neben spektroskopischen Untersuchungen Versuche zur Darstellung von Einkristallen durchgeführt werden, um an ihnen röntgenographische Bestimmungen vorzunehmen. Die Darstellung neuer Quecksilber(I)-Verbindungen mit Oxoanionen wurde in dieser Arbeit nicht angestrebt.

Durch Variation des Lösungsmittels, in dem die Umsetzungen auszuführen waren, und hier vor allem durch die Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid, das mit dem Quecksilber(I)-hexafluoroarsenat die Einführung einer neuen Ausgangsverbindung gestattet, sollten weitere synthetische Möglichkeiten zur Darstellung von Quecksilber(I)-Komplexen eröffnet werden.

1.2. Literaturübersicht

Obwohl Verbindungen des Quecksilbers in der Oxidationsstufe +I vom Typ Hg_2X_2 mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ schon relativ lange bekannt sind ¹⁾, so ist doch erstaunlicherweise die Zahl der beständigen Quecksilber(I)-Verbindungen bis heute nicht sehr groß. In jüngster Zeit konnten stabile Verbindungen des Quecksilber(I)-nitrats, -perchlorats, -hexafluoroarsenats und -hexafluorosilikats mit organischen stickstoff-, schwefel-, arsen-, phosphor- und selenhaltigen Liganden, ebenso wie mit aromatischen Kohlenwasserstoffsystemen erhalten werden. Bei all diesen Verbindungen war es entscheidend, die Donorstärke des entsprechenden Donoratoms in den organischen Liganden so zu variieren, daß eine Quecksilber(I)-Ligand-Bindung zustande kommen konnte, ohne daß die Reaktion mit der sehr labilen $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -Gruppierung zu deren Disproportionierung führte.

1.2.1. Quecksilber(I)-Verbindungen mit Elementen der

4. Hauptgruppe

Aromatische Kohlenwasserstoffe eignen sich unter bestimmten Bedingungen als Komplexliganden für das Hg_2^{2+} -Kation. Eine erste Verbindung dieser Art wurde vermutlich von GULEWITSCH ²⁾ durch reduzierende Friedel-Crafts-Synthese dargestellt. Gesicherte Ergebnisse lieferte die Darstellung eines $\text{Hg}_2(\text{AlCl}_4)_2$ -Benzol-Komplexes von TURNER und AMMA ³⁾, wenn auch durch die

röntgenographische Untersuchung die Lage des Benzols nicht ermittelt werden konnte. Auch DEAN ^{4,5)} und Mitarbeiter berichten von weiteren Quecksilber(I)- π -Komplexen, die sie durch Synthese aus $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ und aromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssigem Schwefeldioxid erhielten. Ebenfalls in flüssigem Schwefeldioxid stellte BECK ⁶⁾ eine Reihe von Quecksilber(I)-Komplexen aus verschiedenen substituierten Aromaten und $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ her. Über Elektrolyseversuche an Alkylquecksilberhalogeniden in flüssigem Ammoniak berichten C.A.KRAUS und andere Autoren ⁷⁾. Dabei sollen sich an einer Quecksilberkathode Verbindungen des Typs Hg_2R_2 (R = Methyl, Ethyl, Butyl, n-Pentyl etc.) abscheiden, also Verbindungen mit einer kovalenten σ -Bindung zwischen Kohlenstoff und Quecksilber. Die eher salzartige Verbindung $\text{Hg}_2(\text{C}(\text{CN})_3)_2$ wird von HUTTNER und KNAPPE ⁸⁾ beschrieben.

1.2.2. Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Bereits im Jahre 1888 hatten LACHOWICZ und BANDROWSKI ⁹⁾ erstmals eine Verbindung von Quecksilber(I) mit α - und β -Naphtylamin beschrieben, aber erst BRODERSEN und KUNKEL ¹⁰⁾ charakterisierten 1958 an Hand von röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen zum ersten Male eine Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung, das polymere Quecksilber(I)-diacetylhydrazid. Weitere überraschend stabile Verbindungen des Quecksilber(I) mit 3-bindigem Stickstoff

im Molekül konnten in der Folgezeit erhalten werden, als die NH-Acidität der Stickstoffverbindungen durch stark elektronenziehende Gruppen in geeigneter Weise erhöht wurde ¹¹⁾. Aus potentiometrischen und UV-spektroskopischen Messungen wurden von WIRTH und DAVIDSON ¹²⁾ Hinweise auf die Existenz eines Quecksilber(I)-Anilin-Komplexes in Lösung erhalten. Stabile Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen mit 4-bindigem Stickstoff wurden aber erst von BRODERSEN und HACKE ¹³⁾ mit einer Reihe von organischen Aminen und Heterozyklen beschrieben, wobei zum Teil auch die Strukturen röntgenographisch ermittelt werden konnten ¹⁴⁾. Weitere Versuche zur Darstellung von Verbindungen dieser Art und die röntgenographische Bestimmung der Molekülparameter wurden von KEPERT und TAYLOR ¹⁵⁾ unternommen.

Als entscheidend für die Stabilität dieses Verbindungstyps erwiesen sich eine geeignete Einstellung der Donorfähigkeit der freien Elektronenpaare am Stickstoff und weniger sterische Faktoren ¹⁶⁾. Die Heranziehung des pK_a -Wertes der eingesetzten Stickstoffbasen scheint keine befriedigende Erklärung für deren Reaktionsfähigkeit zu ergeben. Es wurde von MENNE ¹⁷⁾ zwar eine obere Grenze des pK_a -Wertes mit 5 - 6 angegeben, die eine Darstellung von bis dahin als nicht stabil angesehenen Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen noch gestattete (diese Werte konnten durch Variation des an der Reaktion beteiligten Lösungsmittels, und damit durch Verän-

derung der pK_a -Werte der Stickstoff-Liganden erreicht werden) ¹⁸⁾. Daß der pK_a -Wert jedoch nicht das allein entscheidende Kriterium für die Stabilität der Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindung sein kann, wurde von DÖLLING ¹⁹⁾ mit der Umsetzung von 4-Amino-pyridin mit einem pK_a -Wert von 9.17 zu einer stabilen Quecksilber(I)-Verbindung nachgewiesen.

1.2.3. Quecksilber(I)-Verbindungen mit weiteren Elementen der 5. Gruppe

DEAN und Mitarbeiter ⁵⁾ berichten von der Darstellung einer Reihe von Quecksilber(I)-Phosphor, -Arsen und -Antimon-Verbindungen. Während es jedoch bei den Liganden mit einem Aromaten im Molekül nicht auszuschließen ist, daß eine Bindung über dessen π -System erfolgt, kann eine Quecksilber-Phosphor-Bindung beim $Hg_2(PF_3)(AsF_6)_2$ als gesichert gelten. Eine Quecksilber(I)-Verbindung ähnlicher Art konnte von TAUBMANN ²⁰⁾ mit dem im Periodensystem folgenden Element Arsen in der Verbindung $Hg_2(As(CF_3)_3)(AsF_6)_2$ erhalten werden.

1.2.4. Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

Als typische Reaktion von Quecksilber(I)-Salzen mit Sulfiden, Ethylthiolen und Dialkylsulfiden galt lange Zeit die Disproportionierung. Zu diesem Ergebnis führte auch die Reaktion mit Triphenylphosphinsulfid $S=P(C_6H_5)_3$, die POTTS und ALLRED ²¹⁾ durchführten. Daraus zogen sie den irrigen Schluß, Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen seien nicht darstellbar. Diese Annahme konnte von RÖLZ ²²⁾ eindrucksvoll widerlegt werden, der eine Reihe stabiler Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

isolierte, indem er die Donizität des Schwefelatoms in den Liganden in geeigneter Weise veränderte. Als günstige Liganden erwiesen sich solche mit zwei Schwefelatomen in 1.3-Nachbarstellung, schwefelhaltige Vierringe mit bestimmten Bindungswinkeln, sowie 3- und 4-zählige Thioether mit Neopentylgerüst. An einer Verbindung dieser Art, dem 1.3-Dithian-diquecksilber(I)-dinitrat konnte auch eine Strukturbestimmung durchgeführt werden ²³⁾. Wie in der folgenden Abbildung gezeigt wird, enthält die Elementarzelle gewinkelte Ketten mit dreibindigen Schwefelatomen, in denen 1.3-Dithian-Ringe in Sesselform vorliegen; der Hg-Hg-Abstand liegt bei $252.69^{+0.14}$ pm.

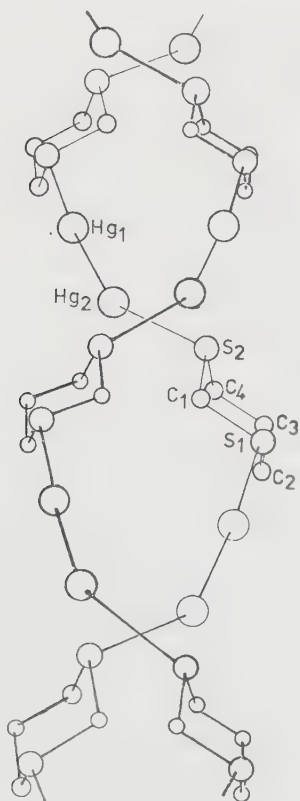


Abb. 1
Kettenverknüpfung in
1,3-Dithian-diquecksilber(I)-
dinitrat

1.2.5. Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen

Das im Periodensystem folgende Element Selen eignet sich ebenfalls als Ligand in Quecksilber(I)-Verbindungen ²⁴⁾. Hier mußte, wie schon in den vorgehenden Absätzen erwähnt, durch geeignete Auswahl die Donizität des Selens so weit gesenkt werden, daß eine Disproportionierungsreaktion des Quecksilbers vermieden wird. Dies gelang mit Diphenylselenid und einer Reihe weiterer Selenide, wobei vom Komplex des ersteren eine Strukturanalyse vorliegt ²⁵⁾.

1.2.6. Quecksilber-Sauerstoff-Verbindungen

1.2.6.1. Quecksilber(II)-Sauerstoff-Verbindungen

Mannigfaltige Untersuchungen existieren über Komplexverbindungen des Quecksilbers der Oxidationsstufe +II mit sauerstoffhaltigen Verbindungen. Neben einer Reihe flüchtiger Additionsverbindungen bildet Diethylether auch eine kristalline Verbindung $(C_2H_5)_2\overset{+}{O}H(HgXI_2)^{-}$ mit $X = Cl, Br$ bei tiefen Temperaturen ²⁶⁾. Eine große Zahl von Verbindungen des 1.4-Dioxans mit verschiedenen Quecksilber(II)-Salzen wurde dargestellt, und eine Verbindung von 1.4-Dioxan mit $HgCl_2$ eingehend schwingungsspektroskopisch untersucht. Daraus wurde auf eine sesselförmige Anordnung des Dioxans im Molekül geschlossen ²⁷⁾. Die Existenz von solchen Quecksilber(II)-1.4-Dioxan-Verbindungen wird seit längerem auch für den

Nachweis von Dioxan und Ethylenoxidpolymeren in der pharmazeutischen Analytik benutzt ²⁸⁾. Weitere Komplexe von Quecksilber der Oxidationsstufe +II existieren mit Pyronen



, Xanthenen



und ihren Salzen, mit

Alkoholen, wie Methyl-, Ethylalkohol, und auch Phenolen ¹⁾.

Verbindungen mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen konnten an Hand ihrer IR-Spektren charakterisiert werden ²⁹⁾.

1.2.6.2. Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen

Bis heute gibt es keinen gesicherten Hinweis auf die Existenz solch einfacher Verbindungen wie Quecksilber(I)-oxid, -hydroxid oder -peroxid. Berichte über die Darstellung eines "schwarzen Hg_2O " aus Hg(I) -Salzen und Laugen liegen zwar vor, es handelte sich dabei aber um ein Disproportionierungsprodukt aus Quecksilber(II)-oxid und elementarem Quecksilber, wie aus späteren röntgenographischen Untersuchungen zweifelsfrei hervorging ³⁰⁾. Die Existenz des Peroxids Hg_2O_2 , erhalten durch Umsetzung von H_2O_2 mit Quecksilber, wird heute ebenfalls angezweifelt ³¹⁾. Aus röntgenographischen Strukturaufklärungen ist nun auch bekannt, daß es sich beim "Quecksilber(I)-oxychlorid" $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ nicht um eine Additionsverbindung von Quecksilber(I)-oxid mit Quecksilber(I)-chlorid handelt. Es liegen vielmehr HgO -Ketten neben Hg_2Cl_2 -Einheiten vor ³²⁾. Die Zusammensetzung des $\text{Hg}_6\text{Cl}_4\text{O}$ wird mit $2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$ angegeben ³³⁾.

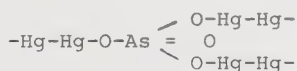
Tabelle 1:

	Hg-Hg- Abstand in pm	$\nu_{\text{Hg-Hg}}$ in cm^{-1}	Löslichkeit	Referenz
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	250.8 ± 0.3	180	gut lösl. in H_2O , ROH	36,37
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	250 ± 1	182	gut lösl. in H_2O , ROH	37,34
$\text{Hg}_2 \text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	249 ± 0.3	192	gut lösl. in H_2O , ROH	38
Hg_2F_2	250.7	185	hydrolysiert in H_2O	39,40
Hg_2Cl_2	252.6	167	unlöslich	39,40
Hg_2Br_2	249	134	unlöslich	39,40
Hg_2J_2	270	113	unlöslich	39,40
$\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$	250.7 ± 0.6	108,183	unlöslich	41,42
Hg_2SO_4	250.0 ± 0.3	142,193	unlöslich	42,43
Hg_2SeO_4	251 ± 1	183	unlöslich	42,43
$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$	253.5 ± 0.3		unlöslich	44
$\text{Hg}_2(\text{OOCCH}_3)_2$		166	unlöslich in H_2O , sehr wenig lösl. i. Essigsäure	42,45
$\text{Hg}_2(\text{OOCCHCl}_3)_2$		113,168	wenig lösl. in H_2O , Benzol, gut lösl. in ROH	42,46
$\text{Hg}_2(\text{OOCCHCl}_2)_2$		116	sehr wenig lösl. in H_2O ROH, Benzol	42
$\text{Hg}_2(\text{OOCCH}_2\text{Cl})_2$		119,126	sehr wenig lösl. in H_2O ROH, Benzol	42
$\text{Hg}_2(\text{OOCF}_3)_2$	250.5 ± 0.3		lösl. in H_2O , ROH wenig lösl. in Benzol	47
$\text{Hg}_2(\text{o-Phthalat})$	251.9 ± 0.4	122	unlöslich in H_2O , ROH	48

1.2.6.3. Quecksilber(I)-Verbindungen mit Sauerstoffsäuren

Röntgenographische Untersuchungen an Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen haben entscheidend zur Ermittlung der tatsächlichen Verhältnisse in diesen Verbindungen beigetragen. Sie führten zu der Erkenntnis, daß bei den seit langem bekannten Salzen hauptsächlich eine lineare Koordination des Typs $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ vorliegt, die auch in Lösung zu existieren scheint ³⁴⁾. Allerdings existieren auch Verbindungen, in denen andere Liganden als Wasser über ihre Sauerstoffatome an Quecksilber(I) gebunden sind; Strukturen mit nichtkoordiniertem Hg_2^{2+} wurden aber bisher nicht gefunden ³⁵⁾ (Tab. 1).

Während beim Quecksilber(I)-bromat eine Gruppenstruktur wie in der linearen $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ -Gruppierung auftritt, wurden sowohl im Quecksilber(I)-sulfat als auch im -selenat unendliche molekulare Ketten $-\text{O}-\text{XO}_2-\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-$ mit $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ gefunden. Im Quecksilber(I)-orthoarsenat verbindet ein Arsenation drei Hg_2^{2+} -Ionen unter Bildung einer Schichtstruktur:



1.2.6.4. Quecksilber(I)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden

Andere Koordinationsverhältnisse liegen in den Komplexen des Pyridin-N-Oxids $\text{Hg}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_4(\text{ClO}_4)_2$ und des Triphenylphosphinoxids $(\text{Hg}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_6(\text{ClO}_4)_2)$ vor, die von KEPERT, TAYLOR und WHITE ^{49,50)} untersucht wurden. Im Pyridin-N-Oxid-Komplex taucht die oben erwähnte lineare Koordination der Liganden

nicht mehr auf. Die Struktur ist hier weniger geordnet, Hg-O-Abstände von 219 bis 277 pm sind festzustellen, wobei ein Quecksilberatom des Hg_2^{2+} nahezu tetragonale Koordination aufweist, das andere fünffach koordiniert ist. In der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_6(\text{ClO}_4)_2$ mit seinen sechs Liganden treten diskrete $\text{Hg}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_6^{2+}$ -Kationen mit annähernd tetragonaler Umgebung des Quecksilbers auf. In beiden Fällen erfolgt die Bindung der Liganden über das Sauerstoffatom als Donor, wie es von POTTS und ALLRED aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen schon früher ermittelt wurde. Diese Autoren berichteten weiterhin von Verbindungen verschiedener Quecksilber(I)-Salze mit Dimethylsulfoxid und Triphenylarsenoxid ²¹⁾. Leitfähigkeitsmessungen führten neben Daten der Elementaranalyse zu den stöchiometrischen Verhältnissen der zum Teil unbeständigen Verbindungen. Bei allen diesen Verbindungen ist das Sauerstoffatom der Komplexliganden an ein weiteres Heteroatom gebunden, was zu der Annahme führt, daß dieses Heteroatom die Donorfähigkeit des Quecksilberatoms entscheidend beeinflusst. Bisher nicht bekannt sind aber Verbindungen des Typs $\text{Hg}_2\text{L}_n\text{X}_2$, die sich von $\text{Hg}_2\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ in der Weise ableiten, daß in der kationischen Gruppierung $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ die Wasserstoffatome durch organische Reste $-\text{CH}_2-\text{R}$ ersetzt sind.

Tabelle 2: Quecksilber(I)-Sauerstoff-Komplexe

	Hg-Hg-Abstand in pm	Referenz
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{OPPh}_3)_4$	- -	21
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{OPPh}_3)_6$	$252.2^{\pm} 0.2$	21,50
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_4$	$252.3^{\pm} 0.3$	49
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot [\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_4$	- -	21

B. Allgemeiner Teil und Ergebnisse

I. Chemie des Quecksilbers der Oxidationsstufe +I

1. Das Gleichgewicht $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{\text{I}}/\text{Hg}^{\text{II}}$

Das Gleichgewicht $\text{Hg}^0/\text{Hg}^{\text{I}}/\text{Hg}^{\text{II}}$ in wäßriger Lösung ist eingehend untersucht worden. Dabei wurden folgende Standardpotentiale ermittelt⁵¹⁾:

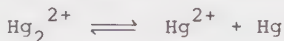


Für die Disproportionierung nach



ergibt sich ein Wert von $E^0 = -0.115 \text{ V}$. $\Delta G^0 = 11.1 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$.

Das " Hg_2^{2+} "-Ion ist also in wäßriger neutraler und saurer Lösung stabil, es ist aber unbeständig bei Zugabe von Reagenzien, die die Aktivität des Hg^{2+} in größerem Maße verringern (durch Bildung schwerer löslicher oder höher komplexierter Verbindungen) als die des Hg_2^{2+} . Es tritt dann Disproportionierung auf:



Die Tendenz zur Disproportionierung wird durch die geringe Löslichkeit des Hg^0 noch weiter gefördert. Die Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen aber wird durch die Anwesenheit von elementarem Quecksilber oder durch ihre Schwerlöslichkeit begünstigt.

Der Vergleich der Hydrolysekonstanten von Quecksilberionen der Oxidationsstufen +I und +II zeigt den Einfluß des pH-Wertes auf die Lage des Disproportionierungsgleichgewichts ⁵²⁾:



Im neutralen und alkalischen pH-Bereich wird die Aktivität des Quecksilber(II)-Ions, der härteren Säure im Sinne des HSAB-Prinzips, durch die Wechselwirkung mit der harten Base OH^- stärker herabgesetzt als die des Quecksilber(I)-Ions und dadurch das Gleichgewicht in Richtung Disproportionierung verschoben.

2. Die Quecksilber-Quecksilber-Bindung

2.1. Allgemeine Prinzipien der Hg-Hg-Bindung

Die Hg-Hg-Bindung ist das älteste bekannte Beispiel für eine Metall-Metall-Bindung in der Reihe der Übergangsmetalle. Viele Beweise sprechen dafür, daß in den Quecksilber(I)-Verbindungen zwei Hg-Atome in einer kovalenten Bindung das diamagnetische Hg_2^{2+} -Ion bilden ⁵³⁾. Die Stärke solcher kovalenter Bindungen zwischen zwei Atomen beruht hauptsächlich auf der Größe des Überlappungsintegrals der an dieser Bindung beteiligten Atome und dem Produkt ihrer tatsächlichen Elektronegativitäten ⁵⁴⁾. Das " Hg^+ " -Ion hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $5d^{10} 6s^1$. Durch Ausbildung eines ds-Hybrids, das von Quecksilber in seinen Verbindungen bevorzugt gebildet wird ⁵⁵⁾,

kann "Hg⁺" kovalente Bindungen eingehen und dadurch eine 5 d¹⁰ 6 s²-Konfiguration erhalten. Ein Hinweis auf deren Stabilität ist das große Ionisierungspotential des Hg⁰ (6 s² → 6 p¹) von 10, 43 eV⁵³). Außerdem bedeutet das Erreichen einer gefüllten 6 s²-Schale wegen des großen Energieabstandes 6 s → 6 p in der 3. Reihe der Übergangsmetalle schon erhöhte Stabilität. Daher ist zur Beteiligung von p-Orbitalen an der Hybridisierung eine hohe Anregungsenergie nötig⁵⁵). Aus diesem Grunde wird in den Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Verbindungen die ds-Hybridisierung unter Bindung von zwei Liganden mit einem Bindungswinkel von 180° verwirklicht.

2.2. Bindungslängen der Quecksilber-Quecksilber-Bindung

Ein Charakteristikum der Hg-Hg-Bindung ist älteren Arbeiten zufolge die Abhängigkeit der Hg-Hg-Abstände von der Art der Liganden an der Hg₂²⁺-Gruppierung^{37,56}). Durch größerwerdende Elektronegativität der Liganden soll in der Reihe der Quecksilber(I)-Halogenide der p-Charakter der Bindung erhöht werden, was sich in erhöhtem s-Charakter und damit kürzerem Abstand in der Hg-Hg-Bindung bemerkbar machen soll⁵⁷). Bei diesen Aussagen wurde jedoch nicht berücksichtigt, daß mit der zunehmenden Masse der Halogenide in den Verbindungen Hg₂X₂ die Hg-Hg-Streckschwingung stärker mit der Quecksilber-Halogen-Schwingung koppelt, und deshalb die Frequenzen der Hg-Hg-Schwingung nicht ohne weiteres in Zusammenhang mit der

Bindungslänge gebracht werden können ⁵⁸⁾. Neuere Untersuchungen an Einkristallen ³⁹⁾ haben ergeben, daß alle Hg-Hg-Abstände in der Reihe der Quecksilber(I)-Halogenide innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß sind. In den Tabellen 1,2 und 3 wird ein Überblick über die Bindungslängen der bisher untersuchten Verbindungen gegeben, der ebenfalls keinen Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Natur des Liganden zuläßt.

Tab. 3 Hg-Hg-Abstände in Quecksilber(I)-Verbindungen

Verbindung	Abstand in pm	Referenz
$\text{Hg}_2(3\text{-Cl-Pyridin})_2(\text{ClO}_4)_2$	248.7 ± 0.2	59
$\text{Hg}_2(4\text{-CN-Pyridin})_2(\text{ClO}_4)_2$	249.8 ± 0.2	60
$\text{Hg}_2(\text{Chinolin})_2(\text{NO}_3)_2$	255.1 ± 0.2	13
$\text{Hg}_2(1.4\text{-Diazin})_2(\text{NO}_3)_2$	249.9 ± 0.1	14
$\text{Hg}_2(o\text{-Phenanthrolin})_2(\text{NO}_3)_2$	251.6 ± 0.1	61

2.3. Beständigkeit von Quecksilber(I)-Verbindungen in Lösung

a) Löslichkeit in protischen Lösungsmitteln

Die weitaus meisten der heute bekannten Quecksilber(I)-Verbindungen sind in protischen Lösungsmitteln nur in geringem Maße löslich. Diese Tatsache kann man sich bei ihrer Dar-

stellung zunutze machen, indem durch schnelle Isolierung der Verbindungen die Disproportionierungsreaktion weitgehend unterbunden wird. Alle löslichen Verbindungen besitzen die kationische Gruppierung $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ (siehe Tab. 1), in der zwei H_2O -Moleküle mit der $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$ -Gruppierung linear koordiniert sind. Werden darin die Wassermoleküle durch Liganden mit größerer Donizität verdrängt, so sind schwerlösliche Komplexe die Folge ³⁵⁾.

b) Flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel

Flüssiges Schwefeldioxid ist ein aprotisches, wasserähnliches Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante ϵ von 17.27 bei -16.5°C ; sein Dipolmoment beträgt 1.62 Debye und die molekulare Polarisierbarkeit $4.33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Es sollte demnach für leicht polarisierbare und kovalente Verbindungen ein gutes Lösungsmittel darstellen.

Flüssiges Schwefeldioxid hat sich als ausgezeichneter Stabilisator der niederen Oxidationsstufen des Quecksilbers erwiesen, in dem Quecksilberverbindungen niederer Wertigkeit mit Hexafluoro-arsenat, -phosphat und -antimonat als Anionen aus Quecksilber(I)-fluorid und den entsprechenden Pentafluoriden leicht zugänglich sind ⁶²⁾. Diese Verbindungen sind in flüssigem Schwefeldioxid ebenso löslich, wie einige ihrer meist intensiv gefärbten Komplexe mit substituierten und unsubstituierten Aromaten ⁶³⁾. Somit bietet sich flüssiges Schwefeldioxid als Lösungsmittel für Umsetzungen an, in denen sonst nicht zugäng-

liche Quecksilber(I)-Verbindungen als Ausgangssubstanzen mit einer Vielzahl von ebenfalls in flüssigem Schwefeldioxid gut löslichen organischen Liganden zur Reaktion gebracht werden können.

c) Einfluß des Lösungsmittels auf die Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen

Wie schon eingangs erwähnt wurde, hat sich die Fähigkeit der Donoratome von Liganden, freie Elektronenpaare zur Bindungsbildung mit Quecksilber(I) zur Verfügung zu stellen, als entscheidendes Kriterium für die Beständigkeit der entstehenden Verbindungen erwiesen. Diese Donorfähigkeit hängt neben anderen Faktoren auch von der Wahl des Lösungsmittels ab, das als Reaktionsmedium dient ⁶⁴⁾. Diese Erkenntnis konnte zur Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen benutzt werden, die sonst nicht zugänglich waren.

Viele der bisher dargestellten Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen ^{13,16)}, die lange Zeit als nicht beständig galten, wurden erst durch die Verwendung des Lösungsmittelsystems H₂O/Methanol bzw. Methanol erhalten. Die Einführung wasserfreier Glykolether und die damit verbundene Erniedrigung der Basizität von Stickstoffliganden ermöglichte die Synthese weiterer stabiler Addukte ¹⁷⁾. Durch die Wahl dieser weniger protischen bzw. nichtprotischen Lösungsmittel konnte eine Disproportionierung von Quecksilber(I)-Salzen bei der Reaktion mit verschiedenen basischen Donatoren unterbunden werden.

3. Arbeitsmethode

Da sich die meisten Sauerstoffliganden, die bei den Umsetzungen verwendet wurden, nicht oder nur wenig in Wasser lösen und es andererseits nur wenige lösliche Quecksilber(I)-Salze gibt (siehe Tab. 1), stellte sich als erstes Problem die Wahl geeigneter Reaktionsmedien und Ausgangsverbindungen. Zu den Versuchen wurden schließlich das kristallwasserhaltige Quecksilber(I)-nitrat und -perchlorat herangezogen. Als Lösungsmittel diente in der Regel wasserfreies Methanol, in dem sowohl die erwähnten Quecksilber(I)-Salze als auch die organischen Liganden ausreichend löslich waren. Zudem können in absolutem Methanol wasserfreie Quecksilber(I)-Salze dadurch hergestellt werden, daß unter Zugabe von Orthoameisensäure-triethylester das Kristallwasser aus der gelösten Verbindung entfernt wird. Zur Verwendung gelangten gesättigte Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat (0.04 m) und Quecksilber(I)-perchlorat (0.12 m).

Bei Verwendung des sauerstoffhaltigen Lösungsmittels Methanol mußte allerdings vorher untersucht werden, ob dieses nicht selbst zur Koordination an Hg_2^{2+} befähigt ist. Die dazu vorgenommenen Versuche erbrachten jedoch keinen Hinweis auf ein derartiges Verhalten.

Weitere Untersuchungen, vor allem mit einigen schwerlöslichen organischen Substanzen, wurden im Zweiphasensystem Wasser/Petrolether vorgenommen, das sich jedoch als ungeeignetes

Reaktionsmedium erwies.

Ebenfalls nicht möglich sind Versuche zur Darstellung von Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen aus heißgesättigten Lösungen, in denen der Ligand als Lösungsmittel fungiert. Diese Methode, die bei der Darstellung vieler Etherate Verwendung fand, führte hier zu keinem Erfolg, da in der Hitze eine Disproportionierungsreaktion der eingesetzten Quecksilber(I)-Salze erfolgt. Dagegen wurden in einigen Fällen die Liganden gleichzeitig als Lösungsmittel verwendet und nach Zugabe von Orthoameisensäuretriethylester unter Kühlung Quecksilber(I)-Addukte gewonnen.

Mit der Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid wurde weiterhin ein Lösungsmittel herangezogen, das den Einsatz des darin gut löslichen Diquecksilber(I)-dihexafluoroarsenats gestattete. Zu diesem Zweck wurde eine verdünnte Lösung des $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit den in flüssigem SO_2 gut löslichen organischen Liganden in stöchiometrischen Mengen umgesetzt. $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ wurde dazu vor jeder Umsetzung durch Einleiten von gasförmigem Arsenpentafluorid in eine Suspension von 1 mmol Hg_2F_2 in ca. 10 ml flüssigem SO_2 neu hergestellt.

4. Auswahl der Liganden

Nach den erfolgreichen Versuchen zur Darstellung stabiler Quecksilber(I)-Komplexe mit Liganden, die mit Schwefel und Selen Elemente der 6. Hauptgruppe enthielten, sollte nun ver-

sucht werden, Komplexverbindungen mit sauerstoffhaltigen Liganden zu gewinnen. Dazu mußten geeignete Liganden gefunden werden, in denen die Donorfähigkeit des Sauerstoffatoms genügend groß war, um eine Koordination mit Quecksilber(I) einzugehen, andererseits aber eine Disproportionsierungsreaktion nach



durch zu große Donorfähigkeit der Sauerstoffliganden vermieden wird. Letzteres Verhalten sollte bei dem Donoratom Sauerstoff mit seiner hohen Elektronegativität und geringer Polarisierbarkeit von vorneherein nicht in dem Maße zu erwarten sein, wie es etwa bei vielen schwefelhaltigen Liganden der Fall ist. Nach dem Pearson'schen HSAB-Prinzip sollte eine Bindungsbildung der "harten" Base Sauerstoff mit der "weichen" Säure Quecksilber(I) sogar nur schwer möglich sein, da bevorzugt Bindungen zwischen weichen Säuren und Basen, sowie harten Säuren und Basen gebildet werden ⁶⁵⁾. Nach neueren Erkenntnissen ist diese Theorie in dieser Form jedoch nicht generell auf alle Reaktionen anzuwenden, da das Kriterium Polarisierbarkeit, nach der PEARSON die Einteilung in die Kategorien "hart" und "weich" hauptsächlich vornahm, kein alleiniger Maßstab für eine zu erwartende Bindungsbildung sein kann. Dies wurde in jüngster Zeit durch Darstellung eines Sulfinatokomplexes mit dem "weichen" Ag^+ -Ion verdeutlicht. Hierbei koordiniert der ambivalente Ligand R-SO_2^- entgegen den Erwartungen, die sich

aus dem HSAB-Prinzip ableiten, über den "harten" Donator Sauerstoff⁶⁶⁾. Bei der Problematik des HSAB-Prinzips darf zudem nicht übersehen werden, daß bei Reaktionen zwischen Lewissäuren und -basen der Einfluß des Lösungsmittels nicht vernachlässigt werden darf, da die Solvatisierungsenergien eine bedeutende Größe bei der Betrachtung von Reaktivität und Stabilitätskonstanten darstellen.

Zu den durchgeführten Untersuchungen wurden hauptsächlich Moleküle herangezogen, die ein oder mehrere Ethersauerstoffatome im Molekül besitzen. Sie leiten sich von H_2O in der Weise ab, daß in ihnen die H-Atome durch organische Reste -R ersetzt werden. Durch Verdrängung der Wassermoleküle aus $(H_2O-Hg-Hg-OH_2)^{2+}$ waren weitgehend unlösliche und damit gut isolierbare Verbindungen zu erwarten³⁵⁾.

Die organischen Reste R enthielten in den meisten Fällen keine weiteren Heteroatome, da durch deren Anwesenheit und durch die damit mögliche Bildung von bindungsisomeren Komplexen die Gefahr unübersichtlicher Reaktionsabläufe nicht auszuschließen war. Einzige Ausnahme von dieser Voraussetzung bildeten die Makropolyzyklen, in denen basische N-Atome in den Molekülen als Brückenglieder vorhanden waren. Organische Verbindungen mit Carboxylgruppen sollten nicht in die Untersuchungen einbezogen werden. Von ihnen ist bekannt, daß sie mehr oder weniger salzartige Verbindungen mit Quecksilber(I) bilden.

Ebenfalls nicht Gegenstand der Untersuchungen sollten Aldehyde sein, da wegen ihrer reduzierenden Eigenschaften keine große Aussicht auf eine Komplexbildung mit leicht reduzierbaren

Quecksilber(I)-Salzen bestand. Ketone der Form R_2CO sollten ebenfalls von den Untersuchungen ausgeschlossen werden, da ihre Donorfähigkeit als nicht ausreichend erschien. Diese Annahme gründet sich auf Berichte über die Donorfähigkeit von Ketonen bei Untersuchung von verschiedenen sauerstoffhaltigen Stoffklassen ⁶⁷⁾. Hierbei wurde allgemein eine abnehmende Donorfähigkeit der Sauerstoffatome in der Reihe der Ether, Alkohole, Aldehyde, Ketone bis zu den Estern festgestellt.

Die folgende Aufstellung soll einen Überblick über die Substanzgruppen geben, deren Komplexbildungsverhalten mit Quecksilber(I)-Salzen untersucht worden ist:

Aliphatische und aromatische Ether

Zyklische Ether

Polyether $RO(CH_2CH_2O)_nR$

Zyklische Polyether (Kronenether)

Makrozyklische Ether mit Heteroatomen

II. Untersuchungen von Quecksilber(I)-Salzen mit Ethern als Reaktionspartnern

1. Allgemeines

Ether sind aufgrund ihrer "basischen" Eigenschaften in der Lage, mit einer Vielzahl von Lewis- und Brönstedt-Säuren Koordinationsverbindungen zu bilden, indem sie die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms zur Bindung verwenden. Daraus resultieren unterschiedlich starke Wechselwirkungen der Lewisbase R-O-R mit den verschiedenen Lewis-säuren, so daß man die entstehenden Etherate in drei Kategorien einteilen kann ⁶⁸⁾:

- a) ionische Oxoniumsalze, in denen Kationen wie H^+ , $Alkyl^+$ an Ethersauerstoffatome vollständig gebunden sind,
- b) nichtionische Koordinationsverbindungen mit kovalenter Bindung zwischen Sauerstoff und Lewisbase,
- c) schwach gebundene Charge-Transfer-Komplexe.

In allen bisher bekannten Etherkomplexen scheint jeweils nur ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs zur Komplexbildung zur Verfügung zu stehen, so daß die Reaktivität der Ether von der Donorfähigkeit des 2 p - Elektronenpaares geprägt wird ⁶⁹⁾. Das Fehlen einer weiteren Koordinationsmöglichkeit mag zum einen auf sterische Faktoren, zum anderen auf eine Erniedrigung der Donorfähigkeit des verbliebenen

freien Elektronenpaares nach erfolgter Koordination des ersteren zurückzuführen sein.

2. Donorfähigkeit von Ethern

Die Donorfähigkeit von Ethern hängt in starkem Maße von den Lewisäuren ab, die bei ihrer Bestimmung als Reaktionspartner verwendet werden. Sie ist abhängig von den sterischen Gegebenheiten der Lewisäuren, sowie von der Stärke der Wechselwirkungen zwischen Lewisäure und den koordinierenden Etherbasen. Die folgende Tabelle (Tab. 4) soll illustrieren, wie sich die Donorfähigkeiten von Ethern bei der Reaktion mit verschiedenen Lewisäuren verhalten.

Tabelle 4

Basizitätsvergleiche von Ethern gegen verschiedene Lewisäuren 70,71)

Säure	Basizität
Mg(C ₂ H ₅)	Diglyme > THF > 1.4-Dioxan > Et ₂ O > Bu ₂ O > i-Pr ₂ O
o-Kresol	t-Bu ₂ O > i-Pr ₂ O > THF > Et ₂ O
CF ₃ CH ₂ OH	i-Pr ₂ O > THF > Et ₂ O > 1.4-Dioxan
wäbr. H ₂ SO ₄	THF > THP > 1.4-Dioxan > Et ₂ O
HCl	THF > 1.4-Dioxan > i-Pr ₂ O > Et ₂ O > Anisol
J ₂	THF > THP > Et ₂ O > 1.4-Dioxan > Anisol

3. Reaktionen von aliphatischen Ethern mit Lewissäuren

3.1. Faktoren, die die Donorfähigkeit beeinflussen

Die Donorfähigkeit von Ethern wird durch mehrere Faktoren beeinflusst:

a) induktive und mesomere Effekte

Die Elektronendonatorfähigkeit des Sauerstoffatoms nimmt mit Substituenten, die einen negativen induktiven Effekt bewirken, deutlich ab ⁷²⁾. Andererseits führt eine Erhöhung des positiven I-Effekts der Alkylgruppen bei α -Verzweigung oder Kettenverlängerung zur Erhöhung der Donorfähigkeit (wenn man von sterischen Hinderungen absieht, die durch voluminöse Substituenten hervorgerufen werden). Untersuchungen über die Stärke von H-Brückenbindungen zwischen Ethern und Alkoholen, sowie CHCl_3 verdeutlichen dies ⁷³⁾. Doppelbindungen in Nachbarschaft zum Ethersauerstoffatom erniedrigen durch Wechselwirkung mit dessen freien Elektronenpaaren die Fähigkeit zur Koordination. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieser Effekt bei den aromatischen Ethern.

b) sterische Effekte

Etherate zeigen einen erheblichen Einfluß der sterischen Verhältnisse der koordinierten Ether auf deren Reaktivität und die Stabilität der entstehenden Komplexe. Diese Einflüsse können sogar ausgeprägter sein als Einflüsse durch induktive Effekte, wie von SISLER ⁷⁴⁾ bei der Untersuchung verschiedener N_2O_4 -Etherate festgestellt wurde. Es wurde

in diesem Falle trotz zunehmendem +I-Effekt der Alkylgruppen sogar eine Abnahme der Stabilität der entstandenen Etherate in der Reihe $\text{Me}_2\text{O} > \text{Et}_2\text{O} > i\text{-Prop}_2\text{O}$ festgestellt. Wie ausgeprägt der Einfluß der an der Reaktion beteiligten Lewisäure ist, zeigen die Stabilitätsverhältnisse von BF_3 -Etheraten, die im Gegensatz zu obigem Ergebnis in der Reihe $\text{Bu}_2\text{O} > \text{Pr}_2\text{O} > \text{Et}_2\text{O} > (\text{ClCH}_2)_2\text{O}$ abnehmen ⁷⁵⁾.

3.2. Komplexe aliphatischer Ether

Viele Koordinationsverbindungen aliphatischer Ether mit Metallkationen der Haupt- und Nebengruppen sind inzwischen bekannt. Als Beispiele sollen nur das bekannte $\text{CrO}_5 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ⁷⁶⁾, das in dieser Form längere Zeit beständig ist, und die Grignard-Verbindungen R-MgX mit $\text{X} = \text{Hal}$, genannt werden, die durch Ether stabilisiert werden ⁷⁷⁾.

Von Quecksilber der Oxidationsstufe +II wurde erst kürzlich von Di-Etheraten der Form $\text{H}[\text{HgX}_2\text{Y}]$ mit $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ berichtet ⁷⁸⁾. Diese Verbindungen sind nur in Form ihrer Di-Etherate als kristalline Substanzen isolierbar.

3.3. Untersuchung der Reaktionen aliphatischer Ether mit Quecksilber(I)-Salzen

Aufgrund ihrer Eigenschaften als Lewisäuren sollten Ether grundsätzlich zur Bildung von Koordinationsverbindungen mit der Lewisäure Hg_2^{2+} fähig sein. Dazu wurden als Vertreter der aliphatischen Ether folgende Verbindungen untersucht:

Diethylether	$C_2H_5-O-C_2H_5$
Di-isopropylether	$C_3H_7-O-C_3H_7$
Di-n-Butylether	$C_4H_9-O-C_4H_9$
Di-t-Butylether	$C_4H_9-O-C_4H_9$

Im Verlaufe der Untersuchungen wurden Quecksilber(I)-nitrat und -perchlorat-Lösungen in absolutem Methanol mit äquimolaren Mengen und anschließend auch mit verschiedenen Mengen der genannten Ether im Überschuß versetzt. Nach Zugabe von Orthoameisensäureester wurde auf Temperaturen von $+5^{\circ}C$, $-25^{\circ}C$ und auf $-70^{\circ}C$ (Methanol/Trockeneis) abgekühlt. In keinem Fall konnte jedoch ein festes Etherat isoliert werden. Durch Zugabe von Ethern im Überschuß, sowie durch starkes Abkühlen wurden aufgrund von Löslichkeitserniedrigungen die eingesetzten Quecksilber(I)-Salze aus der methanolischen Lösung teilweise wieder ausgefällt. Es wurde weiter versucht, gesättigte Lösungen der genannten Quecksilber(I)-Salze mit einem Gemisch des zu koordinierenden Ethers und Orthoameisensäureesters als Lösungsmittel in der Wärme herzustellen. Dabei dürfen allerdings keine zu hohen Temperaturen gewählt werden, da sonst Disproportionierung des Hg_2^{2+} eintritt. Beim Abkühlen dieser Lösungen bis auf $-70^{\circ}C$ konnten ebenfalls keine festen Addukte gewonnen werden, wie das beispielsweise mit den Gold(III)-halogeniden möglich ist ⁷⁹⁾. Die Löslichkeit von Quecksilber(I)-Salzen in den untersuchten Ethern ist allerdings sehr gering. So lösen sich beispielsweise nur 265 mg $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ in 1 l Diethylether.

Es muß festgestellt werden, daß unter den gewählten Bedingungen die Donorfähigkeit der aliphatischen Ether nicht ausreicht, um aus der in Lösung vorliegenden Gruppierung $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ die Wassermoleküle zu verdrängen und mit Hg_2^{2+} isolierbare Etherate zu bilden. In diesem Verhalten zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den entsprechenden Thioethern, deren Donizität unter ähnlichen Reaktionsbedingungen so groß ist, daß sie sofort zur Disproportionierung von Quecksilber(I)-Salzen führen ²²⁾.

3.4. Potentiometrische Untersuchungen von Quecksilber(I)-nitrat-Lösungen mit Ethern

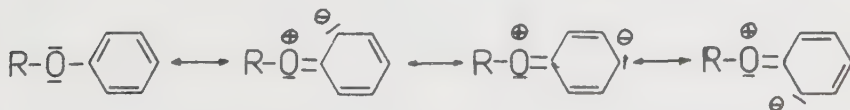
Nachdem es nicht gelungen war, feste Addukte des Quecksilber(I) mit aliphatischen Ethern zu isolieren, mußte untersucht werden, ob lösliche Komplexe gebildet worden waren. Dazu bot sich die Potentiometrie als Untersuchungsmethode an, ein Verfahren, mit dem WIRTH und DAVIDSON ¹²⁾ erstmals Quecksilber(I)-Stickstoff-Komplexe in Lösung nachgewiesen haben. Zu diesem Zweck wurde das Potential einer 0.005 m Quecksilber(I)-nitrat-Lösung in absolutem Methanol mit einer Platinelektrode, die in elementares Quecksilber tauchte, gegen eine gesättigte Kalomelelektrode bestimmt. Dieses Potential sollte sich nach Zugabe einer bestimmten Menge des Liganden deutlich verändern, und damit die Komplexbildung anzeigen.

Zur Untersuchung gelangten die auf Seite 29 erwähnten Ether, die in methanolischer Lösung (1 m) unter N_2 -Schutz und Rühren zur Quecksilber(I)-Salz-Lösung zugetropft wurden. Dabei wurde festgestellt, daß das Anfangspotential in keinem Fall merklich verändert wurde, was den Schluß nahelegt, daß auch in Lösung kein Quecksilber(I)-Etherkomplex gebildet wird. Durch spektroskopische Methoden wurde ebenfalls kein Hinweis auf deren Existenz erhalten.

4. Untersuchungen mit aromatischen Ethern

4.1. Eigenschaften aromatischer Ether

In aromatischen Ethern bewirkt die Nachbarschaft der OR-Gruppe zum aromatischen π -System einen positiven mesomeren Effekt der Alkoxy-Gruppe auf den aromatischen Ring. Dieser Effekt überwiegt den negativen induktiven Effekt und erhöht damit die Elektronendichte des π -Systems, während sie am Sauerstoffatom verringert wird ⁶⁸⁾.

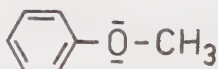


Die beiden Effekte sind jedoch nicht besonders stark ausgeprägt, was nach STREITWIESER ⁸⁰⁾ darauf zurückzuführen ist, daß die Ionisierungsenergien von $2p_x$ -Elektronen des Sauerstoffs um einige eV höher liegen als die der Kohlenstoffatome, und zwei Atomorbitale nach den Prinzipien der MO-Theorie nur wechselwirken, wenn ihre Energien vergleichbar groß sind.

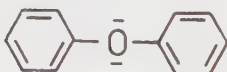
Trotz der zu erwartenden geringen Donizität des Sauerstoffatoms in aromatischen Ethern gegenüber aliphatischen Ethern (siehe Tab. 4) wurden auch aromatische Ether zu den Untersuchungen herangezogen.

Es handelte sich um

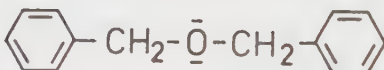
Anisol



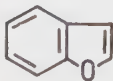
Diphenylether



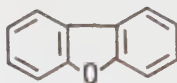
Dibenzylether



Benzofuran



Dibenzofuran



Zur Anwendung gelangten dieselben Untersuchungsmethoden, wie sie unter 3.3. beschrieben sind, doch konnten auch in diesen Fällen keine Nachweise für die Existenz von Komplexen zwischen Quecksilber(I) und aromatischen Ethern erbracht werden.

Läßt man die Mischungen der aromatischen Ether mit Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat in methanolischer Lösung stehen, so ist nach einigen Tagen die Abscheidung von elemen-

tarem Quecksilber zu beobachten. Diese Tatsache wird Merkurierungsreaktionen an den aromatischen Ringen zugeschrieben ^{12, 81)}, wobei das Gleichgewicht der Disproportionierung durch Entfernung des entstehenden Quecksilber(II)-Salzes aus dem Gleichgewicht die Bildung von metallischem Quecksilber begünstigt.

Mit Dibenzofuran unterblieb diese Reaktion, ein Ergebnis, das auch beim Dibenzothiophen zu beobachten war ²²⁾.

Aromatische Ether besitzen mit ihrem π -System eine weitere Koordinationsstelle, die prinzipiell zur Komplexbildung mit Lewisbasen befähigt ist. Das beweist eine Vielzahl von Aromatenkomplexen mit Übergangsmetallverbindungen. Mit Quecksilber(I)-Salzen wird diese Möglichkeit zur Komplexbildung unter den angegebenen Versuchsbedingungen jedoch nicht genutzt, wie NMR- und UV-spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, die das Vorliegen von löslichen Komplexen anzeigen sollten. Unter Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel konnten aber mit den aromatischen Ethern Dibenzofuran und Diphenylether π -gebundene Quecksilber(I)-Komplexe erhalten werden ⁶⁾.

4.2. Umsetzungen von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit aromatischen Ethern

Untersuchungen zeigen, daß in flüssigem SO_2 das π -Aromatensystem leichter als andere im Liganden enthaltene Donoratome mit der Hg_2^{2+} -Gruppierung in Wechselwirkung treten ^{4,5)}. Dies konnte u.a. BECK ⁶⁾ am Beispiel von aromatischen Sulfiden nachweisen, bei denen bekanntlich in protischen Lösungsmitteln eine Koordination über das Schwefelatom erfolgt ²²⁾.

4.2.1. Umsetzung mit Anisol $C_6H_5OCH_3$

Beim Zutropfen einer äquimolaren Menge Anisol $C_6H_5OCH_3$ zu einer Lösung von $Hg_2(AsF_6)_2$ in flüssigem SO_2 unter N_2 -Schutzgasatmosphäre färbt sich die ursprünglich farblose Lösung sofort gelb. Nach dem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen an der Hochvakuumpumpe bleibt derselbe gelbe Feststoff zurück, der auch bei Zugabe größerer Mengen Anisol zur ursprünglichen Lösung erhalten wird. Die Substanz kann unter N_2 -Schutz längere Zeit aufbewahrt werden, an der Luft erleidet sie Zersetzung. Nach Hg^- , C^- , H^- und AsF_6^- Bestimmungen hat sie die Zusammensetzung $Hg_2(C_6H_5OCH_3)_2(AsF_6)_2$. Aus spektroskopischen Daten geht hervor, daß im Falle des Anisols das π -System des aromatischen Rings als Donator auftritt und keine Koordination über das Sauerstoffatom des Ethers erfolgt.

Im IR-Spektrum des Anisols verursacht der aromatische Ring Banden bei $3035 - 3005\text{ cm}^{-1}$ (CH -Valenzschwingungen; st), bei $1603 - 1585\text{ cm}^{-1}$ (sst) und 1497 cm^{-1} ($\nu(C-C)$; sst) sowie 692 cm^{-1} ($\delta(C-C)$; st). Im $Hg_2(AsF_6)_2 \cdot (C_6H_5OCH_3)_2$ sind die Schwingungen zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Sie tauchen nun bei $3020 - 2990\text{ cm}^{-1}$, $1583\text{ (sst)} - 1565\text{ (st)}\text{ cm}^{-1}$ und 1483 cm^{-1} (st) auf; die Deformationsschwingung des $C-C$ -Ring-Gerüsts wird von der intensiven und breiten ν_3 -Bande des AsF_6^- bei 692 cm^{-1} verdeckt. Die Anwesenheit des AsF_6^- Anions im Komplex wird durch eine weitere IR-aktive Bande ν_4 bei 382 cm^{-1} belegt. Da keine Aufspaltung von ν_3 und ν_4

des Hexafluoroarsenats erfolgt, muß dessen Anteil an einer Koordination am Hg_2^{2+} ausgeschlossen werden. Banden bei 1172 cm^{-1} werden der $\text{CH}_3\text{-O}$ -Valenzschwingung des Anisols, solche bei 1246 cm^{-1} der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}$ -Valenzschwingung zugeordnet. Deren Lage bleibt im Komplex unverändert. Im Ramanpektrum zeigt die intensive Linie bei 162 cm^{-1} die erfolgte Komplexbildung an. Die Bande wird $\nu(\text{Hg-Hg})$ zugeordnet und stimmt mit den von BECK beobachteten Wellenzahlen überein. Im $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ ist diese Linie bei $\tilde{\nu} = 180\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ⁵⁾. Das oktaedrische Hexafluoroarsenat zeigt neben den IR-aktiven Schwingungen ν_3 und ν_4 , die ramanaktiven Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_5 . ν_6 ist sowohl IR- als auch Raman-inaktiv ¹¹⁷⁾. Die beschriebenen Bandenlagen treten im Komplex $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3)_2$ bei 684 , 566 und 372 cm^{-1} auf. Auch im Kernresonanzspektrum läßt sich die Koordination des aromatischen Ringes an die Hg_2^{2+} -Gruppierung verfolgen. Die in flüssigem SO_2 bei -30°C vermessenen Spektren zeigen den deutlichen Einfluß, den die Komplexbildung auf die Lage der Signale des Aromaten ausübt. Sie sind wie aus dem folgenden Bild zu ersehen ist (Bild 2), zu tieferem Feld verschoben. Dabei bleibt die Lage des paraständigen Protons nahezu unverändert, die o-ständigen Wasserstoffatome sind um $\delta' = 0,45$ ppm und die beiden m-ständigen Wasserstoffatome um $\delta' = 0,67$ ppm zu tieferem Feld verschoben. Zudem ändern sich die Kopplungskonstanten zwischen den einzelnen Wasserstoffatomen. Das Signal der Methylprotonen erfährt eine geringe Tieffeldverschiebung um $0,18$ ppm.

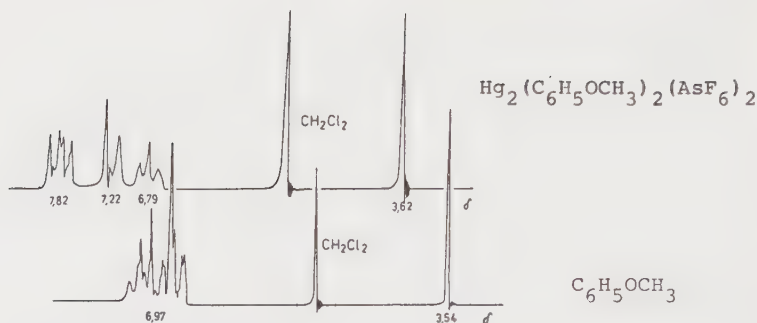


Abb. 2: NMR-Spektren von Anisol und seinem Hg(I)-Komplex

4.2.2. Umsetzung mit Dibenzylether $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$

Nach Zutropfen von Dibenzylether $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$ zu einer frisch bereiteten Lösung von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ in flüssigem SO_2 bei -20°C konnte ein rotbrauner Feststoff isoliert werden, der sich sofort nach der Etherzugabe abgeschieden hatte. Seine Zusammensetzung wurde mit $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ ermittelt. Die Arbeiten mußten unter N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, Zutritt von Luftsaauerstoff bewirkte sofortige Zersetzung des Produkts.

Zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse konnten keine NMR-spektroskopischen Daten herangezogen werden, da die geringe Löslichkeit des Feststoffs in flüssigem SO_2 eine Aufnahme solcher Spektren nicht gestattete, andererseits bei Lösungsversuchen in anderen Lösungsmitteln Zersetzung eintrat. Wegen der großen Lichtabsorption der Verbindung erscheinen die gemessenen UV-Reflexionsspektren zu wenig aussagekräftig, UV-Lösungsmittelspektren zeigten nach Bildung eines dunklen Bodenkörpers beim Versuch des Lösens nur die Banden des Liganden. Den Nach-

weis der Komplexbildung liefern die IR-Spektren, in denen die Erniedrigung der Aromatenbanden $\nu(\text{C-H})$ von 3045/3032/3015 cm^{-1} auf 3030/3015/3005 cm^{-1} , $\nu(\text{C-C})$ von 1600/1580 und 1490 cm^{-1} auf 1592/1575 und 1480 cm^{-1} , sowie die uneinträchtigte Lage der C-O-C-Schwingungsbande bei 1107 cm^{-1} zu beobachten sind. Die Intensität dieser Banden ist im IR-Spektrum des Komplexes deutlich geringer. Intensive Absorptionen zeigen ν_3 und ν_4 des AsF_6 bei 695 und 380 cm^{-1} . Weniger aussagekräftig ist das Ramanspektrum der Verbindung, da zusätzlich zu einer starken Fluoreszenz eine allmähliche Zersetzung der Verbindung im Laserstrahl des Ramangerätes, erkenntlich an einer weiteren Dunkelfärbung, eintritt. Es ist jedoch die Bande von $\nu(\text{Hg-Hg})$ bei 160 cm^{-1} festzustellen, die eine Komplexbildung anzeigt.

Aus den Erkenntnissen der Umsetzungen von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit aromatischen Ethern und den Ergebnissen, die aus der Arbeit von BECK ⁶⁾ bekannt waren, ist zu ersehen, daß Quecksilber(I) mit dem aromatischen π -Ringsystem dieser Ether koordiniert. Da die Darstellung von Quecksilber(I)- π -Komplexen nicht Ziel dieser Arbeit sein sollte, wurden weitere Versuche mit Ethern, die aromatische Gruppen im Molekül enthielten, nicht vorgenommen.

5. Zyklische Ether

5.1. Betrachtungen über die Donorfähigkeit zyklischer Ether

Die Basizität der zyklischen Ether und damit die Fähigkeit, freie Elektronenpaare zur Ausbildung von Koordinationsbindungen zur Verfügung zu stellen, ist allen durchgeführten

Versuchen (Tab. 4) zufolge, größer als die von aliphatischen Ethern. Das wird durch die Existenz mannigfaltiger Komplexe deutlich, von denen besonders Komplexverbindungen des Tetrahydrofurans (THF) eingehend untersucht worden sind. Dabei dienen sowohl Haupt- und Übergangsmetallverbindungen, beispielsweise in $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ ⁸²⁾ und in den Trietheraten $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ und $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ ⁸³⁾, sowie $(\text{C}_5\text{Cl}_5)_2\text{Hg} \cdot 2 \text{ THF}$ ⁸⁴⁾ als Lewisäuren. Zwischen Tetrahydropyran und PF_5 als Vertreter der Nichtmetallverbindungen ⁸⁵⁾ werden ebenfalls Etherate gebildet.

Bei der Abschätzung der Donorfähigkeit zyklischer Ether werden verschiedene Effekte diskutiert:

a) Eine größere Donorwirkung der Ether mit zunehmender Ringgliederzahl in der Reihe Ethylenoxid < Trimethylenoxid < THF < Pentamethylenoxid ⁸⁶⁾. Sie wird einem zunehmenden sp^3 -Charakter am Sauerstoffatom zugeschrieben, der vom C-O-C-Bindungswinkel abhängig ist. Dieser nimmt beim Sechsring den Wert eines Tetraederwinkels an (sp^3 -Hybrid), wodurch der für eine Koordination ungünstige p-Charakter der freien Elektronenpaare am Ethersauerstoffatom verringert wird.

b) Zu völlig anderen Ergebnissen kommen SEARLES, TAMRES und LIPPINCOTT ⁸⁷⁾. Ihren Untersuchungen zufolge ist die Abstufung der Basizität zyklischer Ether mit der Ringgliederzahl $4 > 5 > 6 > 7 > 8$ auf eine unterschiedliche Elektronenverfügbarkeit am Sauerstoffatom zurückzuführen, die direkt mit der Ringgröße zusammenhängt. Das geht aus ^1H -NMR-Messungen

hervor, in denen aus der chemischen Verschiebung des α -H-Atoms Rückschlüsse auf die Elektronendichte am benachbarten Sauerstoffatom gezogen werden ⁸⁸⁾. Eine Erklärung für den starken Abfall in der Donizität des Ethylenoxids liefern CROMWELL und GRAFF ⁸⁹⁾ unter Heranziehung des WALSH-Modells für gespannte Ringsysteme.

c) Nicht zuletzt müssen auch sterische Effekte in diese Betrachtungen einbezogen werden. So spielt der erhöhte Platzbedarf in der Reihe von Vier- zu Sechsringethern ebenso eine Rolle ⁹⁰⁾, wie die Einführung von Substituenten. Deren Einfluß erniedrigt die Komplexstabilität von Etheraten des SnCl_2 vom THF zum THP, 4-Methyl-THF, 2-Methyl-THF und 2.5-Dimethyl-THF ⁹¹⁾.

5.2. Untersuchungen des Komplexbildungsverhaltens von Quecksilber(I)-Salzen mit zyklischen Ethern

In die Untersuchungen mit Quecksilber(I)-Salzen wurden Ether mit 4, 5 und 6 Ringgliedern aufgenommen. Das Verhalten des Ethylenoxids wurde insofern nicht untersucht, als beim sauren pH, der in den methanolischen Quecksilber-Salz-Lösungen immer vorlag, die leicht stattfindende Ringöffnung die vorherrschende Reaktion sein sollte, ähnlich wie sie im Falle des FeCl_3 beschrieben wird ⁹²⁾. Mit den im folgenden erwähnten Ethern wurde versucht, durch Erniedrigung der Löslichkeit feste Komplexe zu isolieren bzw. lösliche

Komplexverbindungen nachzuweisen. Dazu wurden Oxetan, THF, 2.5-Dimethyl-THF, 2-Methyl-THF und THP mit Hilfe der Reaktionen untersucht, die auch bei aliphatischen Ethern Anwendung fanden (siehe 3.3.). Wie dort muß auch bei Reaktionen von zyklischen Ethern mit Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat festgestellt werden, daß keine festen Etherate darzustellen waren und ebenfalls keine Hinweise auf das Vorliegen löslicher Komplexe gefunden werden konnten. Die Donorfähigkeit reicht auch in diesen Liganden nicht zur Verdrängung der H_2O -Moleküle an $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ aus.

6. Umsetzungen von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit aliphatischen Ethern in flüssigem Schwefeldioxid

Es wurde das Verhalten von Diethylether, Tetrahydrofuran und Ethylenglykoldimethylether als Vertreter der aliphatischen, zyklischen und der Polyether mit $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ in flüssigem SO_2 untersucht. In allen Fällen wurden unabhängig von den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangssubstanzen zwar weißgraue Feststoffe erhalten, doch konnte in keinem Falle ein definierter Quecksilber(I)-Ether-Komplex isoliert werden, obwohl IR-spektroskopische Daten eine zumindest teilweise Komplexbildung in diesen uneinheitlichen Gemischen anzeigten.

7. Polyfunktionelle aliphatische Ether

Polyfunktionelle Ether besitzen im allgemeinen größere Donorfähigkeiten als die zyklischen und die aliphatischen Ether. Untereinander sind sie jedoch von vergleichbarer Größe ⁹³⁾,

nehmen aber mit wachsender Kettenlänge geringfügig zu. Zwei Effekte sollen diese Eigenschaft hauptsächlich hervorrufen. Die Anlagerung eines größeren Moleküls mit mehreren Donoratómen bewirkt im Vergleich zur Anlagerung mehrerer kleiner Atome einen geringeren Verlust an Unordnung, und damit an Entropie, so daß Solvatationsprozesse mit einer gleichen Anzahl von Sauerstoffatomen im ersten Fall bevorzugt sein sollten ⁹⁴⁾. Zudem kommt es bei der Anlagerung mehrerer kleiner Liganden eher zu sterischen Hinderungen zwischen den Liganden. Eine Koordination von Polyethylenglykolethern verschiedener Kettenlängen geht dann leichter vonstatten, wenn das koordinierende Molekül über eine gewisse freie Drehbarkeit verfügt und keine sperrigen Endgruppen enthält.

7.1. Komplexe polyfunktioneller aliphatischer Ether

Polyethylendialkylether ("Glyme") bilden als stark solvatierende Agentien viele lösliche Komplexe. Besonders hervorzuheben ist ihre Eigenschaft zur Bildung separierter Ionenpaare mit Alkalisalzen organischer Verbindungen ⁹⁵⁾. Andererseits sind auch zahlreiche feste Koordinationsverbindungen aus der Literatur bekannt, von denen stellvertretend die 1:1-Komplexe mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ⁹⁶⁾ und $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{HgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ⁸⁴⁾ genannt werden sollen. Eingehende röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen wurden von R. IWAMOTO ⁹⁷⁾ an Komplexen des HgCl_2 mit Polyethylenglykolethern $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 1 - 4$) vorgenommen. Sie zeigen, daß diese Ether die Gruppierungen $\text{O}-\underset{\text{T}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{G}}{\text{CH}_2}-\text{O}$ in der Konformation trans-

gauche-trans (T-G-T) enthalten.

7.2. Untersuchungen der Umsetzungen von Quecksilber(I)-Salzen mit Polyethylenglykolethern

7.2.1. Ethylen- und Polyethylenglykole und ihre Ether

Weder mit Ethylenglykolmonomethyl- noch mit dem -dimethylether konnten Quecksilber(I)-Komplexe erhalten werden. Das gleiche negative Ergebnis zeigte Ethylenglykolmonoethylether, der aber ein gutes Lösungsmittel für Quecksilber(I)-Salze bei der Darstellung von vielen Quecksilber(I)-Stickstoff-Komplexen darstellte ¹⁸⁾. Aus der Substanzgruppe der Polyethylenglykole wurden Di-, Tri- und Tetraethylenglykol mit Quecksilber(I)-Salzen zur Umsetzung gebracht. Im Verlaufe der Untersuchungen konnten jedoch auch mit diesen Substanzen keine Komplexe isoliert werden.

7.2.2. Umsetzungen mit Diethylenglykolderivaten

7.2.2.1. Diethylenglykoldimethylether (Diglyme) $C_6H_{14}O_3$ -

Diethylenglykoldimethylether ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$; es ist in der Lage, bei 22°C bis zu 222 mg/ml (= 0.396 Mol/l) zu lösen (zum Vergleich: Löslichkeit von $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ in Methanol = 0.070 Mol/l). Aus dieser gesättigten Lösung gelang es durch Zugabe von Orthoameisensäuretriethylester nach 7-tägigem Stehenlassen im Kühlschrank (bei +5°C), farblose Kristalle zu gewinnen. Analysenwerte aus Hg-, C-, H- und N-Bestimmungen ließen das Vorliegen einer Verbindung der Zusammensetzung $Hg_2(C_6H_{14}O_3)_2(NO_3)_2$ vermuten ⁹⁸⁾. Die Verbindung bleibt beim Erhitzen bis zu 65°C

stabil, oberhalb dieser Temperatur wird der Ligand abgegeben. Aus TGA-Messungen wurde dessen Gehalt mit 33,6% ermittelt, das entspricht dem Wert in der angegebenen Formel (ber.: 33,8%). Die Kristalle zersetzen sich bei weiterer Temperaturerhöhung auf 140°C. Eine Darstellung von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse gelang bisher nicht. Quecksilber(I)-perchlorat ist nicht in der Lage einen Komplex mit Diethylenglykoldimethylether zu bilden.

7.2.2.2. Schwingungsspektren von Diethylenglykoldimethylether und seinem Quecksilber(I)-nitrat-Addukt

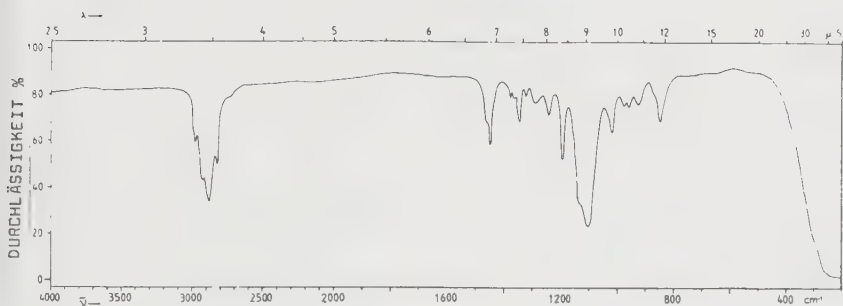


Abb. 3: IR-Spektrum von $C_6H_{14}O_3$

Im IR-Spektrum ⁹⁹⁾ des flüssigen Diethylenglykoldimethylethers $CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$ finden sich im Bereich von 2980 - 2820 cm^{-1} eine Reihe von Banden. Es sind dies Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe mit ihrem asymmetrischen Anteil bei 2980 cm^{-1} , während die symmetrische Valenzschwingung Banden bei 2930 und 2820 cm^{-1} aufweist. Die entsprechenden Emissions-

linien im Ramanspektrum ¹⁰⁰⁾ liegen bei 2980, 2940 und 2825 cm^{-1} . Die starke IR-Absorption bei 2880 cm^{-1} ist wie auch eine schwächere Absorptionsbande bei 1450 cm^{-1} auf symmetrische CH_2 -Valenzschwingungen zurückzuführen. Sie tauchen im Ramanspektrum bei 2880 und 1469 cm^{-1} auf. Im Bereich von 1500 bis 800 cm^{-1} sind die in der Literatur beschriebenen Absorptionsbanden zu sehen, die von Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppen, sowie der endständigen CH_3 -Gruppe herrühren. Letzteren ordnet man die Banden bei 1450, 1192 (CH_3 -rocking) und 1020 cm^{-1} im IR-Bereich zu, sowie die Ramanemissionen bei 1450 und 1030 cm^{-1} . Die IR-Schwingungen zwischen 1375 und 1346 cm^{-1} stammen von CH_2 -Torsions- und Kippschwingungen ("twist" und "wagging"). Ihre Zahl ist ein Maß für die Anzahl von $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten in Ethylenoxidpolymeren. CH_2 -Torsionsschwingungen zeigen weitere Absorptionen bei 1280 - 1290 cm^{-1} und 1237 cm^{-1} . Die C-O-Valenzschwingung erzeugt im IR-Spektrum eine sehr intensive Bande bei 1105 cm^{-1} nebst einer Schulter bei 1140 cm^{-1} , die aus einer Kopplung der C-O-Schwingung mit CH_2 -"-rocking"-Banden stammen soll. Im Ramanspektrum sieht man eine Linie bei 1135 cm^{-1} . Eine Reihe von IR-Banden im Bereich von 1000 bis 800 cm^{-1} ist weiteren CH_2 -rocking-, C-C-Valenz- und C-O-Valenzschwingungen zuzuordnen. Diese Banden geben Hinweise auf die Konformationsverhältnisse im Molekül, demzufolge benachbarte CH_2 -Gruppen hauptsächlich gaucheständig sein sollten, während um eine $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ -Gruppe eine transständige Anordnung beständiger ist ¹⁰¹⁾.

Im Bereich 500 bis 300 cm^{-1} sind im IR-Spektrum keine Absorptionen zu beobachten. Im Ramanspektrum tritt eine Emissionsbande bei 315 cm^{-1} auf, die von Skelettschwingungen herrühren soll.

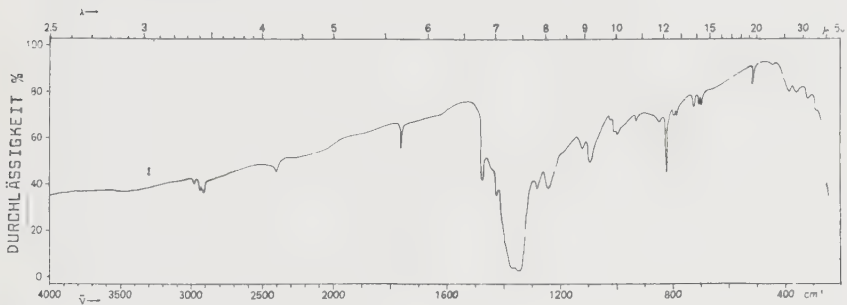
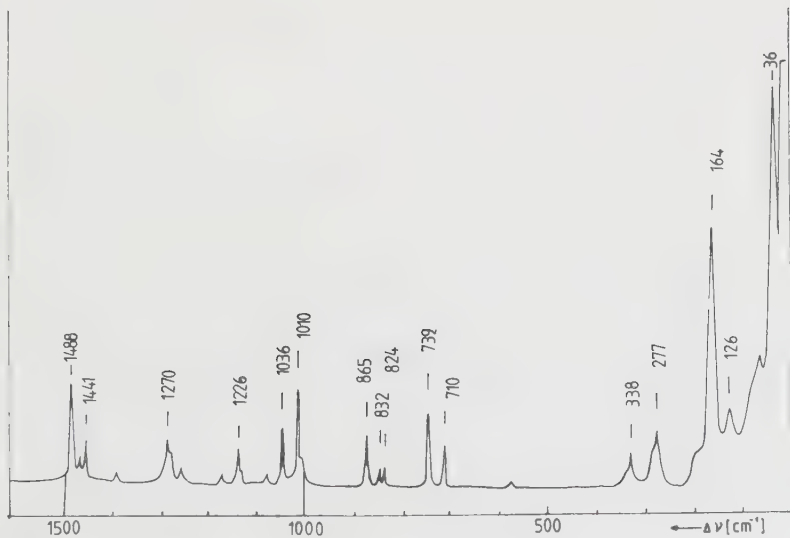


Abb. 4 u. 5: IR- und Ramanspektrum von $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3)_2(\text{NO}_3)_2$



Im IR-Spektrum des Komplexes $\text{Hg}_2(\text{Diglyme})_2(\text{NO}_3)_2$ fällt die intensive, breite ν_3 -Bande des Nitrations bei 1340 bis 1390 cm^{-1} auf. Daneben zeigen scharfe Banden bei 835 cm^{-1} und eine schwächere bei 728 cm^{-1} die ν_2 und ν_4 -Schwingungen des Nitrats an. Die Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_1 + \nu_3$ liegen bei 1760 und 2400 cm^{-1} . Das Auftreten weiterer Banden bei 1245 cm^{-1} und besonders bei 1475 cm^{-1} sind für ein koordinierendes Nitrat charakteristisch, in dem die ursprüngliche Symmetrie D_{3h} des Nitrations erniedrigt worden ist. Die Komplexbildung zwischen Quecksilber(I) und den Sauerstoffatomen des Polyethers wird durch die Erniedrigung der C-O-Valenzschwingungen um 15 cm^{-1} auf Werte von 1090 und 1125 cm^{-1} verdeutlicht. Die unveränderte Aufspaltung der beiden Linien deutet ebenso wie die nur geringfügige Beeinflussung der übrigen Bandenlagen des Polyethers im Komplex darauf hin, daß die im reinen Liganden vorliegende Konformation trans-gauche-trans bei den Gruppierungen $\text{O}-\underset{\text{T}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{G}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{T}}{\text{O}}$ weitgehend erhalten bleibt. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen von Quecksilber(II)-Polyethylen-glykolether-Komplexen, die von IWAMOTO durchgeführt wurden ⁹⁷⁾. Auch kürzlich veröffentlichte röntgenographische Untersuchungen von Thioharnstoff-Polyether-Komplexen lassen erkennen, daß eine derartige Anordnung linearer Polyether in ihren Addukten durchaus üblich ist ¹⁰²⁾. Im IR-Spektrum des Komplexes treten weitere Banden bei 385 , 362 und 315 cm^{-1} auf. Während bei der Wellenzahl von 315 cm^{-1} eine Bande im Ramanspektrum des reinen Liganden zu beobachten ist, die von Gerüstschwingun-

gen herrührt, sind die beiden anderen Banden in den Spektren des Liganden nicht zu beobachten. Es scheint deshalb nicht ausgeschlossen, daß es sich bei einer dieser Banden um eine Hg-O-Schwingungsbande handelt, da Metall-Sauerstoffschwingungen in diesem Bereich zu erwarten sind. In der kationischen Gruppierung $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ erscheinen sie im IR-Spektrum bei 382 cm^{-1} , im Ramanspektrum bei 389 cm^{-1} (103). Im Ramanspektrum des kristallinen Komplexes ist die starke Emissionsbande $\nu(\text{Hg}-\text{Hg})$ bei 164 cm^{-1} vorherrschend. Die Zuordnung dieser Bande wurde aufgrund der Tatsache getroffen, daß eine intensive Ramanemission in einer gesättigten Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Diethylenglykoldimethylether bei 163 cm^{-1} zu beobachten ist. Da zudem im IR-Spektrum der Lösung die Verschiebung der C-O-Valenzschwingung des Liganden auf 1090 cm^{-1} zu beobachten war, führt dies zu dem Schluß, daß bereits in Lösung Wechselwirkungen zwischen dem Polyether und der Hg-Hg-Gruppierung auftreten müssen. Neben den raman-aktiven Nitratbanden $739/710$, 865 , 1012 , 1270 und 1488 cm^{-1} sind im Ramanspektrum mit geringerer Intensität die Bandenlagen des Liganden zu erkennen, deren Lage sich im Vergleich zu den Banden des reinen Polyethers nicht merklich verändert hat. Zwei neu zu beobachtende Banden des Komplexes bei 338 und 277 cm^{-1} können nicht eindeutig zugeordnet werden, doch sprechen ramanspektroskopische Untersuchungen (113, 114) dafür, daß die Bande bei 277 cm^{-1} von einer Quecksilber-Nitratovalenzschwingung stammt.

7.2.3.1. Der Quecksilber(I)-nitratkomplex des Diethylen-
glykoldiethylethers $C_8H_{18}O_3$

Aus einer gesättigten Lösung von $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ erhält man nach vorsichtigem Überschichten mit Orthoameisensäuretriethylester und 7-tägigem Stehen im Kühlschrank (bei $+5^\circ C$) farblose quaderförmige Kristalle. Nach Analysendaten haben sie eine Zusammensetzung $Hg_2(C_8H_{18}O_3)_2(NO_3)_2$. Die Kristalle geben ab $68 - 69^\circ C$ den Liganden ab und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen auf $145^\circ C$. Eine Darstellung von Einkristallen gelang auch in diesem Falle trotz intensiver Bemühungen nicht.

7.2.3.2. Spektroskopische Untersuchungen am Komplex
 $Hg_2(Diethylenglykoldiethylether)_2(NO_3)_2$

Die Komplexbildung kann wiederum spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Verschiebung der C-O-Valenzschwingung des Diethylenglykoldiethylethers von 1120 cm^{-1} auf 1092 cm^{-1} im Komplex ist deutlich wahrnehmbar. Die Spektren des Liganden in freier Form und im Komplex zeigen starke Parallelen zum bereits diskutierten Dimethylether des Diethylenglykols, abgesehen von der größeren Intensität der Banden im Bereich von 2800 bis 3000 cm^{-1} . Die Lage der Nitratbanden weist wie im Diethylenglykoldimethyletherkomplex auf ein koordiniertes Nitratanion hin. Die sehr starke Bande des Nitrats bei $1345 - 1370\text{ cm}^{-1}$ ist im IR-Spektrum wieder dominierend. Zusätzlich zu den erwarteten IR-aktiven Nitratschwingungen ν_2 und ν_4 bei 827 und $725/735\text{ cm}^{-1}$ tritt eine starke Bande bei 1507 cm^{-1} auf, die, wie auch die Aufspaltung von ν_4 darauf hindeutet, daß

die Nitrationen an Hg(I) koordiniert sind. Dies ist die Folge einer Symmetrierniedrigung des ionischen Nitrations von D_{3h} zu niedrigerer Symmetrie (C_{2v} bzw. C_s)¹⁰⁴). In diesem Falle sollte eine zusätzliche Bande bei 1250 bis 1290 cm^{-1} zu erwarten sein. Da in diesem Bereich des Spektrums aber auch Schwingungen des Liganden zu beobachten sind, kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Die Kombinations-schwingungen des Nitrats $\nu_1 + \nu_4$ und $\nu_1 + \nu_3$ liegen wie erwartet bei 1763 und 2410 cm^{-1} . Eine schwache Bande im IR-Spektrum des Komplexes bei 396 cm^{-1} könnte von der Hg-O-Schwingung zwischen Quecksilber(I) und Sauerstoffatomen des Polyethers herrühren.

Das Ramanspektrum des Komplexes wird von der starken Emissions-bande bei 163 cm^{-1} beherrscht, die $\nu(\text{Hg-Hg})$ zugeordnet wird. Daneben treten Banden des Nitrats mit geringerer Intensität auf (1475 s; 1371 schw; 1265 ms; 1004 s; 854 ms, 741 ms in cm^{-1}) sowie die Banden des Liganden, die wiederum nur gering-fügige Änderungen zu denen des reinen Polyethers zeigen. Eine Bande bei 280 cm^{-1} dürfte auch in diesem Komplex von der Valenz-schwingung zwischen Quecksilber und koordiniertem Nitrat stam-men.

7.2.3.3. Darstellung und Untersuchungen am Komplex $\text{Hg}_2(\text{Diethylenglykoldiethylether})(\text{ClO}_4)_2$

Aus gesättigter Lösung von Quecksilber(I)-perchlorat in Di-ethylenglykoldiethylether konnten unter Zugabe von Orthoamei-sensäuretriethylester und Abkühlen auf $+5^\circ\text{C}$ farblose Kristalle erhalten werden. Diese weisen die stöchiometrische Zusammen-

setzung $\text{Hg}_2(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ auf. Ihre thermische Beständigkeit ist geringer als die des entsprechenden Nitratkomplexes. Sie schmelzen bereits bei 65°C unter Zersetzung. Die Lage der Banden des Liganden im IR-Spektrum stimmt auch hier weitgehend mit der Bandenlage im reinen Liganden überein. Eine Erniedrigung der C-O-Valenzschwingung kann nicht beobachtet werden, da sie von der sehr starken ν_3 -Bande des ClO_4^- -Anions überlagert wird. Die Bandenlagen der (ClO_4^-) -Absorption entsprechen denen in $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (ν_3 : 1100 sst,br; ν_1 : 938 m; ν_4 : 625/635 st/st). Die deutliche Aufspaltung der Banden ν_1 und ν_4 läßt aber auf stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Anion ClO_4^- und $\text{Hg}(\text{I})$ schließen¹⁰⁵⁾, als dies im $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ der Fall ist, wo laut Röntgenstrukturanalyse jedes $\text{Hg}(\text{I})$ in den linearen $(\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2)^{2+}$ -Einheiten von drei weiteren Sauerstoffatomen der ClO_4^- -Ionen schwächer koordiniert wird³⁴⁾.

Das Ramanspektrum zeigt eine starke Emission bei 146 cm^{-1} , die von $\nu(\text{Hg}-\text{Hg})$ herrühren sollte, ferner die ramanintensiven Nitratbanden ν_1 bei 940 cm^{-1} , ν_2 bei $456/472 \text{ cm}^{-1}$, ν_3 bei 1050 cm^{-1} und ν_4 bei $631/618 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande bei 328 cm^{-1} könnte von $\nu(\text{Hg}-\text{O})$ stammen.

7.2.4. Umsetzungsversuche von Diethylenglykoldibutylether mit Quecksilber(I)-Salzen

Versuche zur Darstellung kristalliner Quecksilber(I)-Komplexe des Diethylenglykoldi-t-butylether führten nicht zum Erfolg. Auch in Lösung findet sich mit Hilfe spektroskopischer Betracht-

tungen kein Hinweis auf die Bildung derartiger Komplexe. Dies wird auch durch die Beobachtungen bestätigt, daß die Löslichkeit von Quecksilber(I)-Salzen in Diethylenglykoldibutylether im Vergleich zum homologen Methyl- und Ethylether sprunghaft abnimmt.

Der nichtgelungene Nachweis eines Diethylenglykoldibutyletherkomplexes kann als Hinweis darauf angesehen werden, daß die sperrigen Endgruppierungen dieses Polyethers durchaus in der Lage sind, die Bildung solcher Quecksilber(I)-Komplexe aufgrund ihrer großen Raumbeanspruchung zu verhindern.

7.2.5. Umsetzung von Triethylenglykoldimethylether

$C_8H_{18}O_4$ mit Quecksilber(I)-nitrat

Die Darstellung eines Quecksilber(I)-nitrat-Adduktes gelang aus einer gesättigten Lösung des $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$ in Triethylenglykoldimethylether bei $-25^\circ C$ nach 5-tägigem Stehen. Die erhaltenen farblosen Kristalle beginnen bei $-10^\circ C$ zu zerfließen. Die Zusammensetzung des Komplexes wurde mittels Hg-, C-, H- und N-Analysen mit $Hg_2(C_8H_{18}O_4)_2(NO_3)_2$ ermittelt. IR- und Ramanspektrum des reinen Polyethers ähneln sehr stark den Spektren des Diethylenglykoldimethylethers. Geringfügig verschoben tritt die Bande der C-O-Valenzschwingung nun bei 1107 cm^{-1} auf, die Absorption bei 1140 cm^{-1} tritt stärker hervor. Die zur CH_3 -rocking-Schwingung gehörige Bande bei 1198 cm^{-1} erscheint mit schwächerer Intensität als im Diethylenglykoldimethylether. Ebenso verändert sind die Intensitäten

der Banden bei 1350, 1325, 1300 und 1250 cm^{-1} , die von der Kettenlänge des Polyethers abhängig sind. Die Konformation trans-gauche-trans (T-G-T) in den $\text{O}-\underset{\text{T}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{G}}{\text{CH}_2}-\text{O}-$ Einheiten wird beibehalten¹⁰⁰). Im Ramanspektrum ist im Bereich niederer Wellenzahlen eine Bande bei 295 cm^{-1} zu beobachten. Im Tieftemperatur-IR-Spektrum des Komplexes (Nujol; -30°C) zeigt sich nur eine geringe Beeinflussung der C-O-Valenzbande durch die Komplexbildung. Sie tritt nun bei 1100 cm^{-1} auf, mit Schultern bei 1107, 1125 und 1135 cm^{-1} . Die Nitratbanden zeigen Werte von 1370 für ν_3 ; ν_4 : 637/620 und ν_2 : 840/830/818 cm^{-1} ; ν_4 und ν_2 sind aufgespalten. Wie im IR-Spektrum der vorher besprochenen Diethylenglykol-etherkomplexe muß auch hier auf ein Einwirken des Nitrations auf die Koordinationssphäre am Hg(I) aufgrund der dafür charakteristischen Bande im Bereich von 1480 - 1510 cm^{-1} geschlossen werden. Im Ramanspektrum ist $\nu(\text{Hg}-\text{Hg})$ bei 161 cm^{-1} deutlich zu erkennen. Daß die Zuordnung dieser Emissionsbande zu $\nu(\text{Hg}-\text{Hg})$ berechtigt ist, zeigt das Auftreten einer intensiven Bande bei 162 cm^{-1} , wenn festes $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Triethylenglykoldimethylether gelöst wird. Dieses Verhalten weist zudem auf eine Bildung des Komplexes in Lösung hin, was durch eine Verschiebung der C-O-Valenzschwingung des Polyethers weiter verdeutlicht wird. Sowohl im Ramanspektrum des flüssigen wie auch festen Komplexes sollten Banden bei 312 bzw. 310 cm^{-1} $\nu(\text{Hg}-\text{ONO}_2)$ zugeordnet werden können, da diese Banden im Spektrum des reinen Liganden nicht auftreten.

8. Untersuchungen des Verhaltens von Quecksilber(I)-
Salzen und zyklischen Ethern mit zwei und drei
Sauerstoffatomen

8.1. 1,4-Dioxan als Ligand

Der zyklische Diether 1,4-Dioxan zeigt allen Untersuchungen (Tab. 4) zufolge annähernd die gleiche Donorfähigkeit wie die monofunktionellen Ether. Deshalb mag es auf den ersten Blick überraschen, daß sich diese Verbindung als ausgezeichnete Komplexligand erwiesen hat. Der Grund hierzu sollte nach Meinung einiger Autoren in seiner Möglichkeit zur Ausbildung von Chelatkomplexen zu finden sein ^{106,107}). Diese Annahme konnte in neueren Untersuchungen jedoch nicht bestätigt werden. Zwar sind 1,4-Dioxan-Komplexe bekannt, in denen 1,4-Dioxan die in freier Form energetisch ungünstigere "Boot-Form" einnimmt, wie z.B. im gelben Komplex $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ (siehe Abb.) ¹⁰⁸).

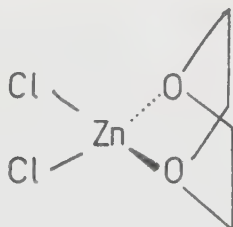
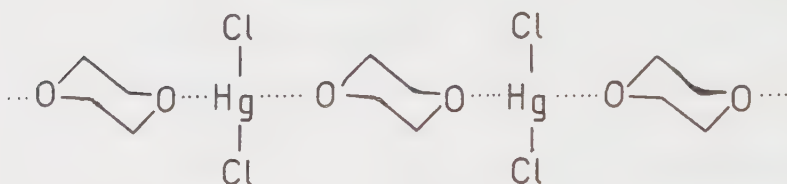


Abb. 6: Der Komplex $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$

In der weitaus überwiegenden Anzahl von Komplexen aber liegt 1,4-Dioxan in einer "Sessel"-Konfiguration vor. Durch spektroskopische Untersuchungen konnte dies nachgewiesen werden.

Thema vieler Untersuchungen war die Frage, ob 1,4-Dioxan als ein- oder zweizähniger Ligand koordiniert. Aus IR-spektroskopischen Messungen konnten in dieser Hinsicht viele Irrtümer früherer Jahre korrigiert werden, indem festgestellt wurde, daß in den Komplexen das 1,4-Dioxan zumeist als Brückenglied in einer kettenförmigen Verbindung existiert ¹⁰⁹⁾. Der HgCl_2 -Komplex ¹¹⁰⁾ soll dies veranschaulichen:



8.1.1. Versuche zur Darstellung von Komplexen zwischen Quecksilber(I) und 1,4-Dioxan

Die Umsetzung von Quecksilber(I)-nitrat mit einem Überschuß an 1,4-Dioxan führt in methanolischer Lösung zu einer farblosen kristallinen Verbindung. Bei ihrer Darstellung konnte auf die Zugabe des wasserentziehenden Orthoameisensäuretriethylesters verzichtet werden, was die guten Komplexbildungseigenschaften des 1,4-Dioxans verdeutlicht. Analysenwerte führten zu einer Verbindung der Formel $\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$.

Der Komplex erwies sich als thermisch relativ beständig. Bei 85°C beginnt langsame Trübung unter Dioxanabgabe, bei 105 - 110°C erfolgt rasche Zersetzung zu einem amorphen Pulver und schließlich Disproportionierung und Hg-Abscheidung. Die 1,4-Dioxanabscheidung kann mit der thermogravimetrischen Analyse verfolgt werden und zeigt den erwarteten Wert.

$\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ kann unter Schutzgasatmosphäre im Kühlschrank längere Zeit aufbewahrt werden, an der Luft wird jedoch der Ligand langsam abgegeben. Der gleiche Vorgang läuft im Hochvakuum mit größerer Geschwindigkeit ab.

Die Darstellung der entsprechenden Quecksilber(I)-perchloratverbindung gelang nicht. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gewertet werden, welch großen Einfluß das Anion des Quecksilber(I)-Salzes auf die Beständigkeit dieser Komplexe ausübt.

8.1.2. Spektroskopische Untersuchungen des Komplexes aus 1,4-Dioxan und Quecksilber(I)-nitrat

Die folgende Tabelle (Nr.5) zeigt eine Aufstellung der zu erwartenden IR- und ramanaktiven Absorptions- und Emissionsbanden des 1,4-Dioxans ¹¹¹⁾, sowie die in den Spektren des Komplexes $\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ beobachteten Banden.

Flüssiges 1,4-Dioxan, das fast vollständig in Sesselkonfiguration vorliegt, besitzt die Punktgruppe C_{2h} ¹¹²⁾. Damit hat es 36 Normalschwingungen, die in vier Symmetrierassen eingeteilt werden: 10 A_g , 8 B_g (ramanaktiv und IR-inaktiv), 9 A_u , 9 B_u (IR-aktiv, ramaninaktiv). Zusätzlich erzeugen

Tab. 5: Bandenlagen von 1,4-Dioxan und seines
Quecksilber(I)-nitrat-Komplexes

Zuordnung	1,4- Dioxan		Hg ₂ (1,4-Dioxan)(NO ₃) ₂	
	IR	Raman	IR	Raman
ν (CH ₂)	2967sst 2921st 2891st 2860sst	2966st 2889sch 2855st	2970m 2930m 2855m	2972m 2908m 2865m
$\nu_1 + \nu_3$ (NO ₃)			2422sch	
$\nu_1 + \nu_4$ (NO ₃)			1760m	
Nitrat b)			1480st	1469st
δ (CH ₂)	1446st	1461sch 1443st	1441m-st 1427m-st	1454m 1431m
ν_3 (E') ; ν (NO ₃)			1360sst, br	1336sch
δ' (CH ₂)	1368st 1324sch	1334sch		1310m
ω (CH ₂)	1286st 1251st	1216m 1127m	1288m 1237st	1247st 1221sch
ν (COC)	1120sst	1109sch	1102st	1124sch
Ringvalenz	1086m		1069st	1088sch
τ (CH ₂)	1046m		1033m	1018m
ν_1 (A ₁) ; ν (NO ₃)			980st	994st
γ (CH ₂)	887st	946sch	884m	
Ringvalenz	874sst 753sch	852sch 834st	855st 786m	855m
ν_2 (A ₂ ^{''}) ; ν (NO ₃)			824m	828st
ν_4 (E') ; ν (NO ₃)			738m 699sch 693m	739st 706m
Ringdef.	609st	486m 433sch	601m-st	488sch 445sch
ν (Hg-ONO ₂)				273st
ν (Hg-Hg)				166sst
δ (O-Hg-Hg-O)				122st

a) IR: Festsubstanz mit KBr; Triphen- Suspension zwischen CsJ- Scheiben

Raman: Festsubstanz bzw. Lösung

b) charakteristisch für koordiniertes Nitrat 104)

Kopplungen von Schwingungen weitere Banden mit schwacher Intensität. Im IR-Spektrum des Komplexes $\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ zeigt die Erniedrigung von $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ auf 1102 und $\nu_{\text{s}}(\text{COC})$ auf 855 cm^{-1} die Bildung der Hg-O-Bindung an. Die Bandenlagen des CH_2 -Gerüsts des Liganden erfahren durch die Komplexbildung ebenfalls Verschiebungen. So treten $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bei 2970 und 2855 cm^{-1} auf. Die Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppen δ_{s} und δ_{as} sind teilweise von den intensiven Nitratbanden bei $1345 - 1370$ und 1480 cm^{-1} überlagert, doch ist die relativ schwache Absorption bei 1441 cm^{-1} $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ zuzuordnen. Die intensive Bande bei 601 cm^{-1} stammt von Deformationsschwingungen des 1,4-Dioxanringes.

Im Ramanspektrum des Komplexes sind die IR-aktiven Banden des Liganden nicht zu beobachten, was für die Anwesenheit eines Inversionszentrums spricht. Die Emissionsbanden bei 1454 cm^{-1} werden $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ zugeordnet. Für die weiteren Banden des Liganden im Komplex wurden folgende Zuordnungen getroffen:

$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$: 1335 cm^{-1} ; $\omega(\text{CH}_2)$: $1247/1221\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$: $1124/1088\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{COC})$: 855 cm^{-1} . Die intensivste Bande des Spektrums bei 166 cm^{-1} wird $\nu(\text{Hg-Hg})$ zugeordnet, die schwächere bei 122 cm^{-1} dürfte der Deformationsschwingung O-Hg-Hg-O-N zugerechnet werden. Bei 273 cm^{-1} tritt eine neue Bande im Komplex auf, die im reinen Liganden nicht zu beobachten ist. Untersuchungen von GOGGIN und WOODWARD¹¹⁴⁾ am CH_3HgNO_3 zufolge, liegen in diesem Bereich die Hg-O-Valenzschwingungen des an Quecksilber gebundenen Nitrats, deshalb erscheint die Zuordnung der Emissionsbande bei 273 cm^{-1} zu einer Schwingung dieses Typs sinnvoll. Aus der röntgenographischen Strukturermittlung des Komplexes ist gesichert

(siehe 8.1.3.), daß in $\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$ das Nitrat-sauerstoffatom an Hg_2^{2+} koordiniert ist. Die Banden des koordinierten Nitrats sind in beiden Spektren gut zu beobachten. Am Beispiel dieses Komplexes wird die Koordination des Nitrations am Hg_2^{2+} und damit seine Symmetrierniedrigung von D_{3h} zu C_s deutlich sichtbar. Es treten IR-aktive Banden bei 1480, 1375/1345, 1248, 980, 824 und 738/699/693 cm^{-1} auf, sowie gut zuzuordnende ramanaktive Banden bei 1469 cm^{-1} (ν_{as}), ν_3 der Rasse E' bei 994 cm^{-1} , 828 cm^{-1} (ν_2), 739/706 cm^{-1} (ν_4 ; E').

8.1.3. Röntgenographische Untersuchungen am Komplex

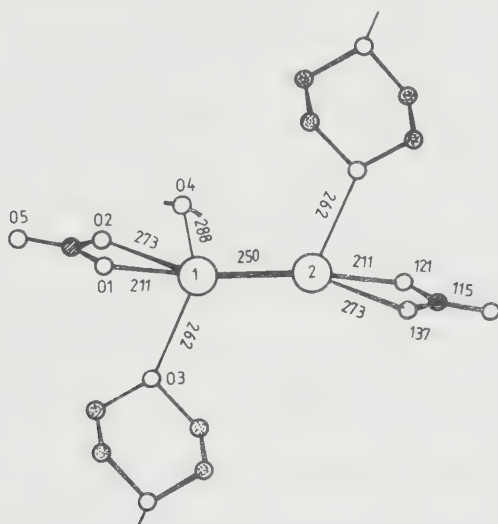
$\text{Hg}_2(1,4\text{-Dioxan})(\text{NO}_3)_2$

Aus einer verdünnten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat und 1,4-Dioxan können durch langsames isothermes Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur farblose, nadelförmige Einkristalle gewonnen werden. Diese Kristalle wurden nach Einbettung in Vaseline zur Vermeidung einer langsamen Abgabe des Liganden röntgenographisch vermessen.

Der Komplex kristallisiert in Form länglicher Kristalle. Es wurden folgende Kristalldaten ermittelt:

Raumgruppe:	$P\bar{1}$; triklin	
Gitterkonstanten:	$a = 859,6 \text{ pm}$	$\alpha = 92,67^\circ$
	$b = 612,0 \text{ pm}$	$\beta = 97,79^\circ$
	$c = 506,7 \text{ pm}$	$\gamma = 99,60^\circ$
Volumen der Elementarzelle:	$260 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle:	1	
Dichte:	$\rho_{\text{pyk}} = 3,82 \text{ g/cm}^3$ (n-Hexan)	
	$\rho_{\text{rö}} = 3,89 \text{ g/cm}^3$	

Wie aus Abb. 7 hervorgeht, liegen im Gitter des Komplexes stark gewinkelte Ketten mit dreibindigem Sauerstoff vor, in denen die 1,4-Dioxanmoleküle eine Sesselform einnehmen.



Winkel:

Hg(2)-Hg(1)-O(1) :	171°	O(1)-N-O(2) :	117°
Hg(2)-Hg(1)-O(3) :	111°	O(2)-N-O(5) :	113°
Hg(2)-Hg(1)-O(4) :	102°	O(5)-N-O(1) :	130°
O(1)-Hg(1)-O(2) :	82°		

Abb. 7:

Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$

Der Bindungswinkel Hg-Hg-O(3) beträgt 111°. Für den Abstand Hg-O(3) wurde ein Wert von 262 pm ermittelt, der erheblich größer ist, als der Abstand Hg-O zum O(1)-Atom des Nitrations mit 211 pm. Ein weiteres Sauerstoffatom desselben Nitrations(O2) befindet sich in einem Abstand von 273 pm.

Der Bindungswinkel zum nächstliegenden Nitratsauerstoffatom beträgt 171° und kommt damit dem Bindungswinkel für eine ds -Hybridisierung am Hg sehr nahe, zum O(2) des Nitrats wurde ein Winkel von 102° ermittelt. Das O(1)-Atom des Nitrats koordiniert mit einem weiteren Quecksilber-Atom einer weiteren Hg_2 -Einheit, mit einem Abstand von 288 pm, so daß eine Verbindung der Hg_2 -Gruppen sowohl durch die 1,4-Dioxanmoleküle, wie auch durch Nitrationen zustande kommen. Der Hg-Hg-Abstand bewegt sich mit 250,6 pm im Bereich der bisher gefundenen Abstände (siehe Tab. 1 + 2). Dabei ist ein Quecksilberatom von vier, das andere von fünf Sauerstoffatomen im Abstand zwischen 211 und 288 pm umgeben.

Die Struktur des Quecksilber(I)-1,4-dioxan-Komplexes unterscheidet sich in starkem Maße von allen bisher ermittelten Strukturen der Addukte aus Quecksilber(I)-Salzen und Stickstoff-, Schwefel- sowie Selen-Donatoren^{35,23,25}). In den zuletzt genannten Verbindungen sind die Quecksilberatome jeweils von den Donatoratomen des Liganden als nächste Nachbarn in verschiedenartiger Koordination umgeben. Im Komplex aus Quecksilber(I)-nitrat und 1,4-Dioxan sind es jedoch die Nitrationen, die in erster Koordinationssphäre an das Quecksilber gebunden sind. Dabei wird eine nahezu lineare Koordination an den Quecksilber-Atomen der Form $O_2NO-Hg-Hg-O NO_2$ aufrechterhalten, wie sie auch im Hydrat des Quecksilber(I)-nitrats³⁶⁾ ($H_2\overset{+}{O}-Hg-Hg-\overset{+}{OH}_2$) mit einem sehr ähnlichen Bindungswinkel von 167° auftritt. Die Bindungswinkel in den Nitratanionen weichen trotz ihrer Koordination an Hg_2^{2+} nur unbedeutend vom Wert des sp^2 -hybridisierten Nitrations ab. Im Gegensatz zu den

oben geschilderten Verhältnissen beobachtet man beim Übergang zu den "weicheren" Donatoren Schwefel und Selen eine Erweiterung der Koordination, die mit einer starken Verkleinerung des Bindungswinkels einhergeht. So wurde in der Struktur des (1,3-Dithian)-diquecksilber(I)-dinitrats ein Hg-Hg-S-Winkel von 138° ermittelt, der auf eine zusätzliche Koordination des Quecksilbers durch ein Nitratsauerstoffatom zurückzuführen ist ²³⁾. Dies entspricht formal einem sp^2 -Hybrid am Quecksilberatom. Im Gitter der gelben Modifikation des Tetrakis(diphenylseleno)-diquecksilber(I)-diperchlorats ²⁴⁾ ist jedes Quecksilberatom der Hg_2 -Gruppe verzerrt tetraedrisch von einem weiteren Quecksilber-, zwei Selen- und einem Sauerstoffatom des Perchloratanions umgeben, was einer sp^3 -Hybridisierung am Quecksilber nahekommt. In der roten Modifikation sind die linearen Baugruppen Ligand-Hg-Hg-Ligand wieder deutlicher zu erkennen, wie sie auch in den Stickstoffverbindungen vorliegen ²⁵⁾. Diese linearen Baugruppen treten ebenfalls im Komplex aus $HgCl_2$ und 1,4-Dioxan auf, wobei ein relativ großer Hg-O-Abstand von 266 pm einem Abstand Hg-Cl von 234 pm gegenübersteht ¹¹⁵⁾.

Aufgrund der Existenz von Nitrationen als nächste Nachbarn am Quecksilber(I) und des erheblich größeren Abstandes zum 1,4-Dioxan sollte die Schreibweise des 1,4-Dioxan-Komplexes eher $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ lauten.

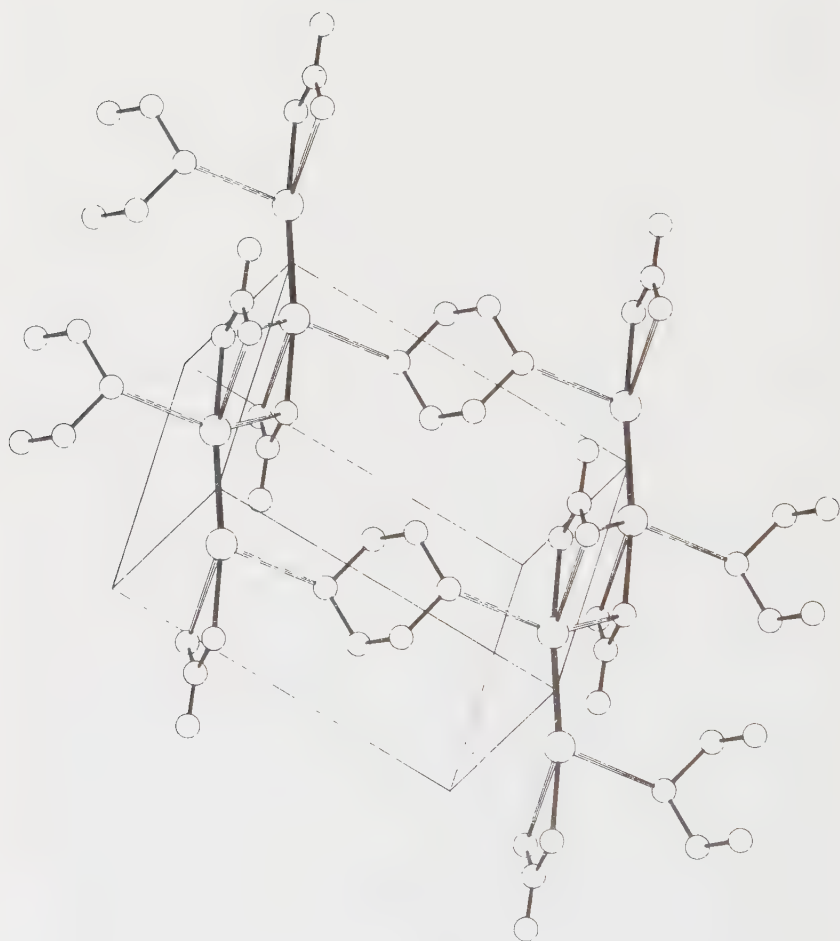


Abb. 8: Elementarzelle des Komplexes $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$

8.2. Untersuchungen mit weiteren polyfunktionellen zyklischen Ethern

Nachdem sich sowohl Polyethylenglykolether als auch 1,4-Dioxan als gute Komplexbildner erwiesen hatten, sollten weitere systematische Untersuchungen über das Verhalten zyklischer Ether unternommen werden. Als Stellungsisomere des 1,4-Dioxans wurde das 1,3-Dioxan als nächster Ligand untersucht, eine Verbindung, die ähnlich seinem 1,4-Homologen mit vielen Übergangsmetallverbindungen stabile Komplexe eingeht ¹¹⁷⁾. Obwohl seine Komplexbildungseigenschaften ähnlich ausgeprägt sind wie die des 1,4-Dioxans, konnten mit Quecksilber(I)-perchlorat und -nitrat keine Addukte erhalten werden, was einmal mehr die Sonderstellung des Quecksilber(I) in der Reihe der Übergangsmetalle anzeigt. Das selbe negative Ergebnis zeigte das disubstituierte Derivat 4,6-Dimethyl-1,3-dioxan. Im folgenden wurde mit 1,3-Dioxolan eine Verbindung zu Umsetzungen herangezogen, in der die beiden Sauerstoffatome sowohl durch eine Ethylen-, wie auch eine Methylengruppe getrennt vorliegen. Auch in diesem Falle erfolgte keine Reaktion zu einer stabilen Verbindung. Ebenfalls erfolglos waren die Darstellungsversuche mit 1,3,5-Trioxan, sowie seinem dreifach substituierten Derivat 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trioxan (Paraldehyd). Wenn letzteres nicht als hochgereinigtes Produkt zur Reaktion gebracht wird, so scheiden sich aufgrund des Vorhandenseins geringer Konzentrationen an Oxidationsprodukten feine Blättchen von $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aus der Lösung ab.

Das Reaktionsverhalten dieser Gruppe polyfunktioneller Ether unterscheidet sich gravierend von dem seiner Schwefel-Homologen. Dort konnten gerade mit Schwefelverbindungen in derartigen Ringsystemen gut kristallisierende Verbindungen gewonnen werden, wobei am Quecksilber(I)-1,3-dithian-nitrat-Komplex sogar eine Strukturbestimmung durchgeführt werden konnte ²²⁾.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse bei der Reaktion von Quecksilber(I)-Salzen mit den verschiedenen Ethern als Donatoren, wurde der Eindruck gewonnen, daß stabile Quecksilber(I)-Ether-Addukte nur dann erhalten werden, wenn im Liganden die Gruppierung $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n$ ($n \geq 2$) vorliegt, also mindestens zwei Sauerstoffatome durch wenigstens zwei Ethylengruppen verbunden sind. Anscheinend kann es bei dieser Anordnung zu Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome kommen, wodurch ihre Donorfähigkeit günstig beeinflusst wird. Diese Wechselwirkungen sollen anhand von Photoelektronenspektren zyklischer Ether veranschaulicht werden, in denen die relativen Ionisierungsenergien der freien Elektronenpaare von O- und S-Atomen in heterozyklischen Systemen gegenübergestellt werden ¹¹⁸⁾.

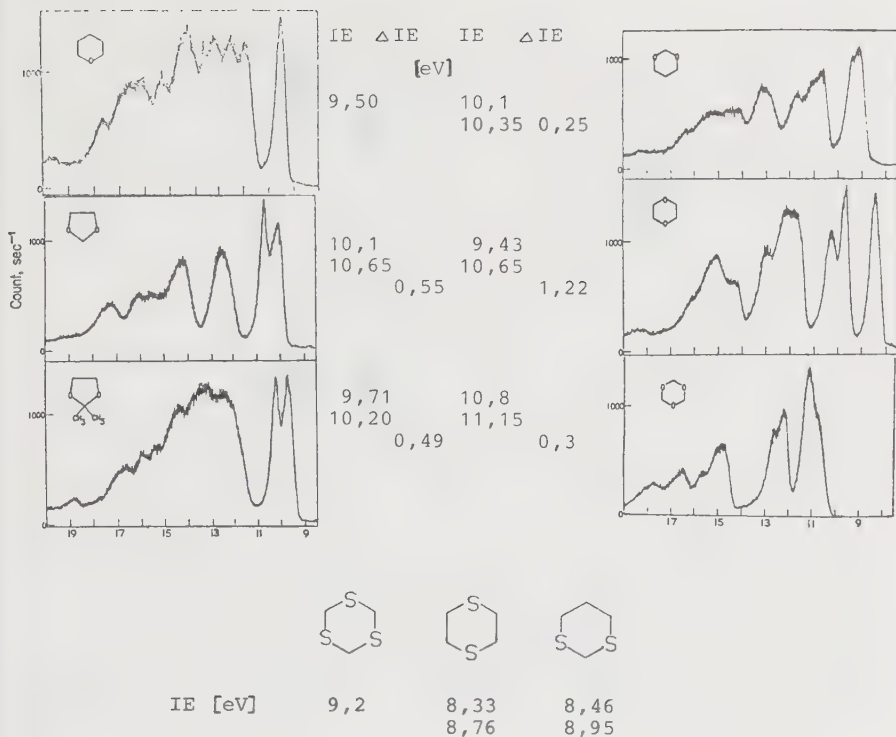


Abb. 9: Photoelektronenspektren zyklischer Ether ¹¹⁸⁾

Die Ionisierungspotentiale IE der Sauerstoffverbindungen liegen im Bereich von 9,43 eV (für 1,4-Dioxan) bis 10,8 eV (für 1,3,5-Trioxan) und zeigen damit höhere Werte als ihre Schwefelanaloga. Von unterschiedlicher Größe ist weiterhin ihre Aufspaltung, die durch Wechselwirkungen von Orbitalen freier Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen zustande kommt. Durch die Wechselwirkung zweier gleicher Energiezustände im Molekül wird bekanntlich die energetische Entartung aufgehoben. Die ursprünglich energiegleichen Orbitale spalten dabei nach folgendem Schema auf:

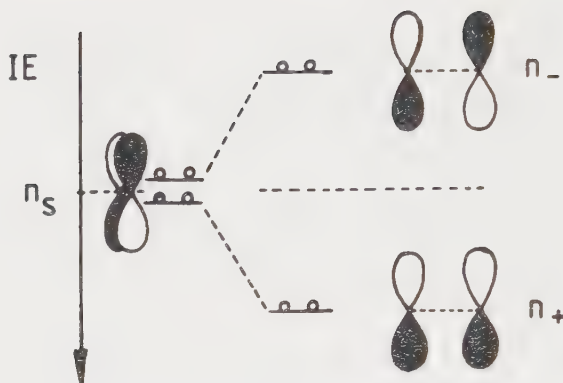


Abb. 10: n_+/n_- -Kombination freier Elektronenpaare

Diesen Effekt bezeichnet man als n_+/n_- -Kombination von freien Elektronenpaaren ¹¹⁹⁾. Diese Kombination kann sowohl durch die räumliche Nähe freier Elektronenpaare ("through-space"), wie auch über σ -Bindungen in den Molekülen ("through-bond") stattfinden.

Im sesselförmigen 1,3-Dioxan kann es zur Wechselwirkung durch direkte Überlagerung der p-Orbitale und damit zur Aufspaltung der PES-Banden von 0,25 eV kommen, wodurch die n_+ -Kombination stabilisiert wird. Ebenfalls "through-space"-Wechselwirkungen zeigen die p-Orbitale der Sauerstoffatome in 1,3,5-Trioxan ¹¹⁸⁾.

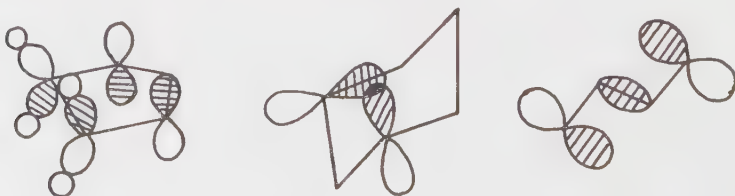


Abb. 11: Wechselwirkungen von Orbitalen in 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan und 1,4-Dioxan

Im 1,4-Dioxan ist die Aufspaltung mit 1,22 eV erheblich größer. Ursache der Aufspaltung ist hier jedoch ein "through-bond"-Mechanismus. Aus Symmetriegründen sind die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome in der Lage, über σ_{C-C} -Orbitale des sesselförmigen Moleküls in Wechselwirkung zu treten. Im 1,3-Dioxolan ist diese Art der through-bond-Wechselwirkung aus Gründen der Symmetrie mit σ -Orbitalen von C-H-Bindungen möglich. Dieser "through-bond-Effekt" ist bei den Sauerstoffverbindungen stärker ausgeprägt als bei den homologen Schwefelverbindungen, während "through-space-Wechselwirkungen" bei den Schwefelverbindungen aufgrund der zunehmenden Ausdehnung der p-Orbitale an den Schwefelatomen größer sind.

9. Makrozyklische Polyether ("Kronenether")

9.1. Allgemeines

Makrozyklische Ether mit mindestens vier Sauerstoffatomen im Molekül sind seit vielen Jahren bekannt ¹²⁰⁾. Die Verbindungsklasse fand neue Aufmerksamkeit durch die Erkenntnisse von PEDERSEN ¹²¹⁾, daß viele dieser kronenförmigen Ether zur Bildung stabiler Komplexe mit Alkali- und Erdalkalitionen fähig sind. Eine weitere Bedeutung liegt in ihrer Verwendung als leichtzugängliche Modellsubstanzen zum Studium von Transportvorgängen durch biologische Membranen. Dadurch können viele Phänomene des Ionentransportes, die unter Zuhilfenahme von sog. Carriern ablaufen, und die für den Ablauf biologischer Vorgänge von größter Bedeutung sind, leichter nachvollzogen werden. So kann insbesondere der Einfluß von

Antibiotika, die wie makrozyklische Ether eine ausgeprägte Selektivität zu bestimmten Kationen besitzen, auf solche Transportvorgänge mit Hilfe dieser einfach gebauten Ether untersucht werden.

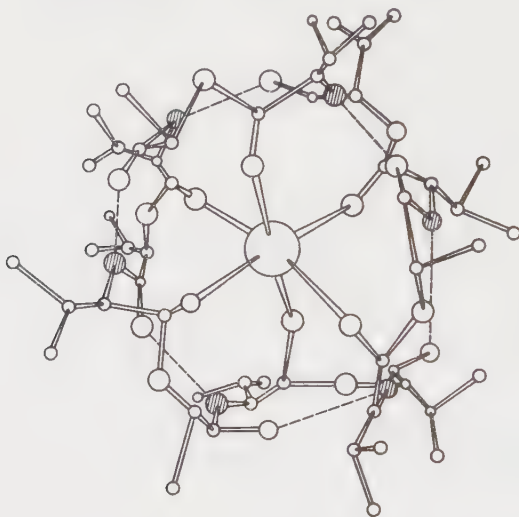


Abb. 12: Kalium-Valinomycin-Komplex

Aus röntgenographischen Studien ist inzwischen bekannt, daß die Bindungsverhältnisse in den Komplexen makrozyklischer Antibiotika weitgehend denen in Kronenetherkomplexen entsprechen ¹²²⁾.

In beiden Fällen sind Kationen so vom Liganden-Molekül umgeben, daß sie im Hohlraum des Liganden eingeschlossen werden.

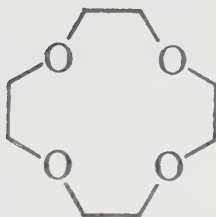
9.2. Nomenklatur der makrozyklischen Polyether

Da die systematischen Benennungen der makrozyklischen Polyether sehr umständlich erschienen, wurden von PEDERSEN ¹²¹⁾ spezielle Bezeichnungen eingeführt. Diese Trivialnamen haben sich in der Literatur inzwischen durchgesetzt und sollen auch hier verwendet werden.

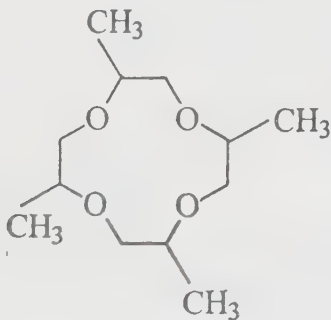
Aufgrund ihrer Strukturen und wegen ihrer Fähigkeiten Kationen einzuschließen, werden die makrozyklischen Polyether als Kronenether bezeichnet. Ihre Benennung richtet sich nach:

- a) Zahl und Art von Kohlenwasserstoffringen,
- b) Gesamtzahl der Atome im Ring des Polyethers,
- c) dem Klassennamen "Krone" und
- d) der Zahl der Sauerstoffatome im Ring.

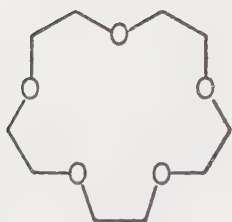
Am Beispiel der in den Untersuchungen eingesetzten Kronenether soll diese Benennungsweise illustriert werden.



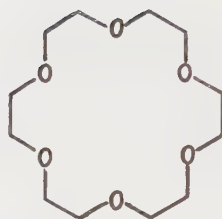
12-Krone-4 (I)



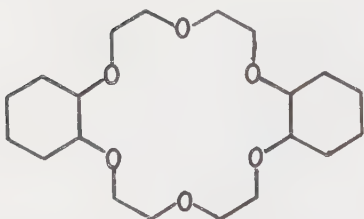
Tetramethyl-12-Krone-4 (II)



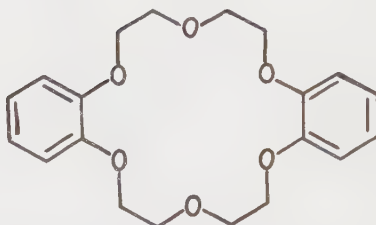
15 -Krone-5 (III)



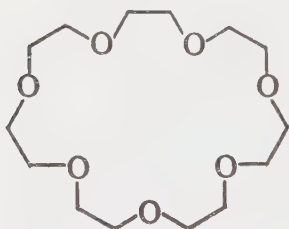
18-Krone-6 (IV)



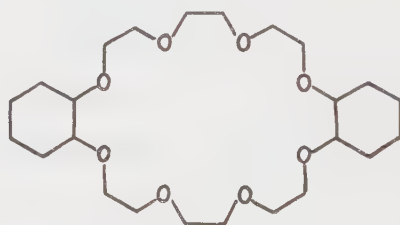
Dizyklohexyl-18-Krone-6 (V)



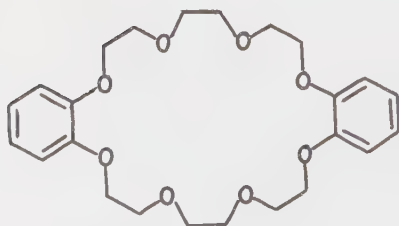
Dibenzo-18-Krone-6 (VI)



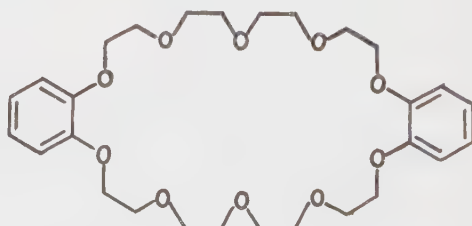
21-Krone-7 (VII)



Dizyklohexyl-24-Krone-8 (VIII)



Dibenzo-24-Krone-8 (IX)



Dibenzo-30-Krone-10 (X)

Über die genauen strukturellen Verhältnisse in den Kronenethern geben Kristallstrukturen Auskunft, die von einigen Vertretern dieser Verbindungsklasse bekannt sind ¹²³⁾, und hier am Beispiel von Dibenzo-18-Krone-6 und Dibenzo-30-Krone-10 veranschaulicht werden sollen:



Dibenzo-18-Krone-6



Dibenzo-30-Krone-10

Aus der Abbildung geht hervor, daß von den Kronenethern Hohlräume gebildet werden, die von einer Anzahl zur Koordination befähigter Sauerstoffatome umgeben sind. Die Größe dieser Hohlräume wird neben der Zahl der Atome im Ring von der Konformation der Kronenether und von Wechselwirkungen zwischen den Donatoratomen bestimmt. Aus Strukturbestimmungen und Modellberechnungen ergeben sich folgende Werte für die Hohlraumgrößen ^{121, 123)}:

Tabelle 6

Hohlraumdurchmesser in Kronenethern ^{122,124)}

<u>Kronenether</u>	<u>Durchmesser (pm)</u>
12-Krone-4	120 - 150
15-Krone-5	170 - 220
18-Krone-6	260 - 320
Dibenzo-18-Krone-6	400
21-Krone-7	340 - 430
Dibenzo-24-Krone-8	> 400
Dibenzo-30-Krone-10	> 400

9.3. Faktoren, welche die Bildung und Stabilität von Kronen-
ether-Komplexen beeinflussen

Eine große Zahl löslicher sowie in kristalliner Form isolierbarer Komplexe von Kronenethern mit Haupt- und Übergangsmetallionen sind inzwischen bekannt ^{121,124,125)}. Stets sind dabei Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der Kronenether und den Metallkationen die Ursache der Komplexbildung. Dies kann sowohl zum Einbau der Kationen in den Polyetherring (hauptsächlich Alkali- und Erdalkalitionen), als auch zu Strukturen führen, in denen vor allem Übergangsmetallionen außerhalb der Ringebene zu liegen kommen ¹²⁵⁾.

Den Einbau von Kationen in den Hohlraum von Kronenethern beeinflussen u.a. folgende Faktoren ¹²¹⁾:

- a) die relative Größe von Kationen und der Hohlräume der Kronenether (deren Abhängigkeit von verschiedenen Einflüssen wurde bereits erwähnt),
- b) die Zahl der Sauerstoffatome im Ring des Polyethers, die möglichst koplanar oder zylinderförmig angeordnet sein müssen, so daß deren zur Koordination fähigen freien Elektronenpaare zum Zentrum der Kronenetherhohlräume hinweisen,
- c) die "Basizität" der Sauerstoffatome. Je größer sie ist, d.h. je weniger Sauerstoffatome an aromatische Ringe gebunden sind, welche ihre Donorfähigkeit vermindern, desto stabiler sind die entsprechenden Komplexe,
- d) die elektrische Ladung der Kationen.

9.4. Zusammensetzung von Kronenetherkomplexen

Die entstandenen Komplexe können verschiedenste Stöchiometrien aufweisen, wenn auch im Regelfalle 1:1-Addukte gefunden werden ¹²¹⁾. In der Elementarzelle können, wie im Falle des Dibenzo-18-Krone-6-Rubidiumkomplexes, weitere nicht koordinierte Kronenethermolekeln vorliegen, so daß ein Verhältnis Kation:Kronenether von 2:3 resultiert ¹²⁶⁾. Bei Kationen mit großen Ionenradien, die nicht im Hohlraum des Kronenethers aufgenommen werden können, sind auch Metall:Ether-Verhältnisse von 1:2 gefunden worden ¹²⁷⁾. Andererseits können in Hohlräume von voluminöseren Kronenethern mehrere Kationen eingelagert werden ^{128,129)}.

Im Unterschied zu den Alkalimetallkomplexen zeigen Übergangsmetallkomplexe mit Kronenethern eine deutliche Tendenz zur Anlagerung weiterer Molekeln, die aus dem bei der Darstellung verwendeten Lösungsmittel stammen ¹²⁴⁾. Von diesem Lösungsmittel hängt in vielen Fällen die Beständigkeit der entstandenen Komplexe ab. So wurde bei der Gewinnung von Komplexen der 18-Krone-6 mit den Übergangskationen Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} festgestellt, daß mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Addukte nicht mehr aus der Lösung isolierbar sind und schließlich sogar unbeständig werden ¹³⁰⁾.

Aus den bisher vorliegenden Veröffentlichungen geht hervor, daß makrozyklische Polyether bei der Komplexbildung mit Metallen, vornehmlich mit Alkali- und Erdalkalimetallen, eine starke Selektivität bezüglich ihres kationischen Reaktionspartners zeigen. Es galt nun zu prüfen, ob ein ähnliches Verhalten im Falle von Quecksilber(I)-Salzen festzustellen war. Bei Komplexbildung mit Quecksilber(I)-Salzen sind dabei verschiedene Aspekte zu beachten: Wenn ein Einbau des dimeren Hg_2^{2+} -Kations in den Hohlraum des Kronenethers erfolgen sollte, dann konnte aufgrund der Radienverhältnisse eine Reaktion nur mit den größeren Kronenethern (Zahl der O-Atome größer 7) erwartet werden. Da Kronenether als zyklische Polyethylenpolymere die Gruppierung $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ im Molekül aufweisen, deren Anwesenheit im Liganden für die Adduktbildung als Voraussetzung erachtet wurde (siehe 8.2.), konnte auch eine Reaktionsweise in der Art erwartet werden, daß Kronenethermoleküle wie im Falle des $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ zur Verbrückung von Hg_2^{2+} -Einheiten herangezogen werden.

9.5. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen aus
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Kronenethern

Tabelle 7

Zusammensetzung und Eigenschaften von Kronenether-Queck-
silber (I)-Komplexen

Ligand	Zusammensetzung Hg_2^{2+} : Ligand	Schmelzpunkt (°C)	Farbe	(Hg-Hg) (cm^{-1})
12-Krone-4	1:1	141	weiß	165
15-Krone-5	1:1	156-158	weiß	168
18-Krone-6	1:1	184-186	weiß	172
Dizyklohexyl-				
18-Krone-6	1:1	185 (Zers.)	weiß	161
21-Krone-7	1:1	193 (Zers.)	weiß	165
Dizyklohexyl-				
24-Krone-8	1:1	148	weiß	161
Dibenzo-				
24-Krone-8	1:1	161 (Zers.)	weiß	162
Dibenzo-				
30-Krone-10	1:1	155	gelblich	166

Bei der Darstellung der Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexe wurde von einer gesättigten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat in absolutem Methanol ausgegangen, zu der unter Stickstoffschutzgasatmosphäre ein oder mehrere Äquivalente eines Kronenethers gegeben wurden. Die Zugabe von Orthoameisensäuretriethylester bewirkte nach mehrtägigem Stehen bei Temperaturen

von +5°C die Bildung farbloser Kristalle. Aus Hg-, C-, H- und N-Analysen wurde deren Zusammensetzung ermittelt. Diese wird zusammen mit den Eigenschaften der isolierten Verbindungen in der vorstehenden Tabelle aufgeführt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß unabhängig von den Durchmessern der Kronenetherhohlräume immer 1:1-Komplexe mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gebildet werden.

9.6. Spektroskopische Untersuchungen an Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen

Die Komplexbildung zwischen Quecksilber(I)-nitrat und den Kronenethern kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da deutliche Unterschiede zwischen den Spektren der reinen Liganden und ihrer Komplexe festzustellen sind. Die größten Veränderungen können im Bereich von 1200 bis 900 cm^{-1} beobachtet werden, wo verschiedene Banden auftreten, die von Schwingungen der Ether- bzw. Methylengruppen stammen. Nach erfolgreicher Komplexbildung sind die COC-Valenzschwingungen zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Während sie in den freien Kronenethern $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ bei 1128 - 1085 cm^{-1} (für $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$) und 1255 - 1228 cm^{-1} (für $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2$) erscheint, ist ihre Lage in den Quecksilber(I)-Verbindungen um 8 - 40 cm^{-1} verschoben (siehe Tab. 8). Die Größe der Verschiebung sollte ein Anhaltspunkt für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Quecksilber- und Sauerstoffatomen sein.

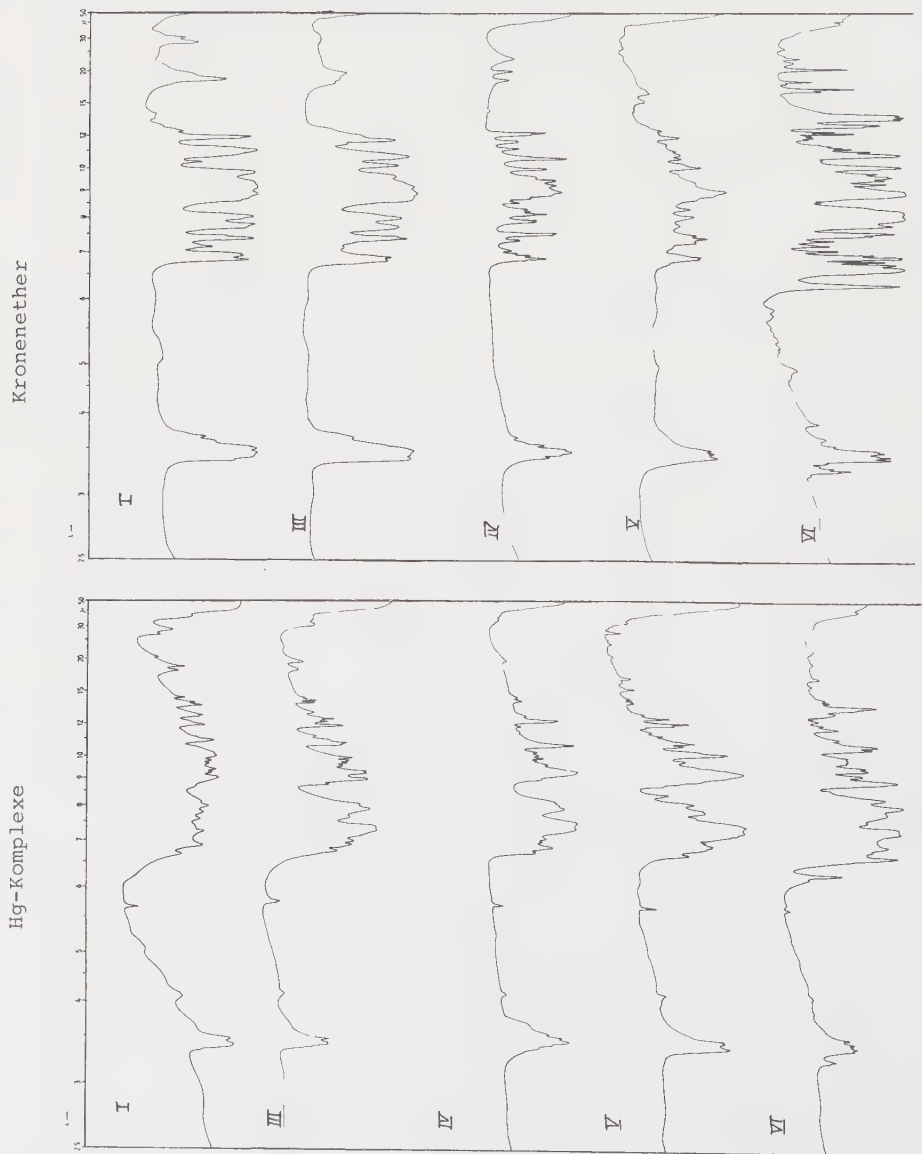
Tabelle 8: Ausgewählte Bandenlagen der Quecksilber-(I)-nitrat-Kronenether-Komplexe

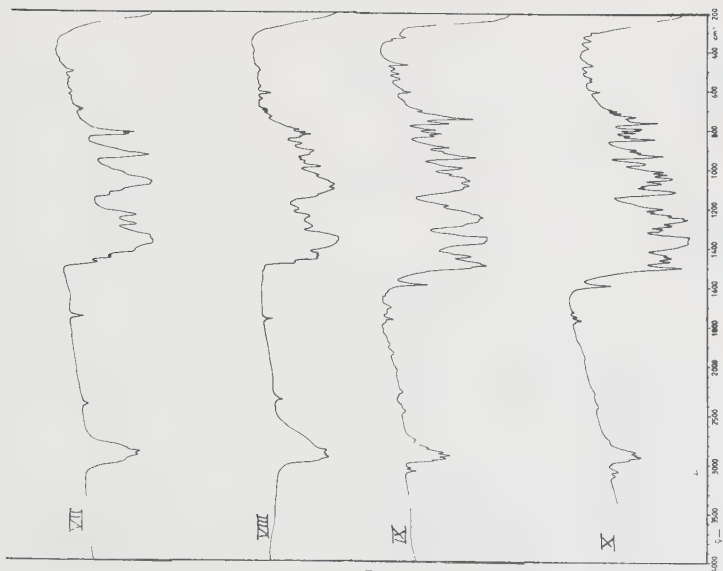
Kronenether	$\nu(-CH_2-O-CH_2-)$		$\nu(-C_6H_4-O-CH_2-)$		$\nu(Hg-O)$ Raman	$\nu(Hg-Hg)$ Raman
	Kronen- ether	Komplex	Kronen- ether	Komplex		
12-Krone-4	1130	1092			316 st	165 sst
15-Krone-5	1120	1090			336 st	168 sst
18-Krone-6	1115	1085			294 m	172 sst
Dizyklohexyl-						
18-Krone-6	1122	1080			276 st	161 sst
21-Krone-7	1107	1067			286 st	165 sst
Dizyklohexyl-						
24-Krone-8	1120	1105			276 st	161 sst
Dibenzo-						
18-Krone-6	1128	1120	1255 1225	1245 1205	- -	164 sst
Dibenzo-						
24-Krone-8	1118	1077	1253 1228	1250 1240	286 st	162 sst
Dibenzo-						
30-Krone 10	1125	1120	1262 1250	1255 1245	329 st 298 st	176 157 sst

Eine Gegenüberstellung der Spektren von Kronenethern und ihren Quecksilber(I)-nitrat-Addukten in Abb. 13 zeigt den großen Einfluß, den die Komplexbildung auf Lage und Intensität von wagging-, twisting- und rocking-Banden der Methylenschwingungen ausübt.

Banden großer Intensität zeigen wiederum, wie in früheren Beispielen, die Schwingungen der Nitrationen. Dabei kann in allen Fällen der Einfluß des Nitrations auf die Koordinationssphäre der Hg_2^{2+} -Gruppierung aufgrund des Auftretens zusätzlicher Banden, basierend

Abb. 13: IR-Spektren der Kronenether und ihrer Hg-Komplexe





Hg-Komplexe



Kronenether

auf einer Erniedrigung der ursprünglichen D_{3h} -Symmetrie des ionischen Nitrats, beobachtet werden. In den Ramanspektren ist ebenfalls eine größere Zahl von ramanaktiven Banden aufgrund dieser Symmetrierniedrigung festzustellen.

Tabelle 9: Schwingungsbanden des Nitrats in den Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen ^{a) b)}

Kronenether	IR-Banden	Ramanbanden
12-Krone-4	1495 sst, 1373/1345 sst,br 1255 m, 998 m, 803/795 m-st	1510 st, 1237 m, 1029 st 844/838 st, 745/737 m
15-Krone-5	1480 st, 1380/1350 sst,br 1265 st, 1010 m, 825/815 m 728/722/710 m	1485 m, 1240 sch, 1032 st, 850 m, 730 m
18-Krone-6	1490 st, 1348 sst,br 1265 st 1008 m, 846/838 m, 715/710 m	1477 st, 1244 sch, 1038 st, 854/849 m-st, 743 m
Dizyklohexyl- 18-Krone-6	1495 m, 1375/1340 sst,br 1270 m, 1018 m, 837 st 722/717/710 m	1482 m, 1240 sch, 1032 st 836/830 m, 740/735 m
Dibenzo- 18-Krone-6	1378/1353 sst,br, 1008 m, 848 m, 702/696 m	1042 st, 843 m, 752 m
21-Krone-7	1490 m, 1365 sst,br, 1285 st 1017 m, 824/815 st, 702/693 m	1484 st, 1008 st, 862 m, 745 st
Dizyklohexyl- 24-Krone-8	1503/1492 sst, 1360/1345sst,br 1292 st, 812 m, 702/695 m	1482 m, 1012 st, 839 m-st 742/737 m-st
Dibenzo- 24-Krone-8	1345 sst,br, 990 st, 830/822 m, 700/695 m	1025 st, 840 m, 738 m-st
Dibenzo- 30-Krone-10	1377/1345 sst,br, 970 m-st, 812/808 m, 712/700 m	1035 st, 865/860 m,

- a) IR-Spektren: Festkörper verpreßt mit KBr; Suspension in Triphenyläthylen zwischen CsJ-Scheiben.
- b) Ramanspektren: Festkörper

Verschiedentlich können keine eindeutigen Zuordnungen der Banden getroffen werden, da sowohl CH_2 -wagging- als auch Schwingungen des Nitrats bei den annähernd gleichen Wellenzahlen auftreten können. Die Anwesenheit von Wasser- und Lösungsmittelmolekülen in den Quecksilber(I)-nitrat-Komplexen kann aufgrund der vorliegenden Spektren mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

9.7. Nachweis eines Komplexes von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Dibenzo-18-Krone-6 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$)

Mit Dibenzo-18-Krone-6 und $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ war mit den beschriebenen Arbeitsweisen kein kristallines Produkt zu erhalten.

Durch Zugabe eines Überschusses an Dibenzo-18-Krone-6 zu einer 0,05 m Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol bis zur Sättigung konnte festgestellt werden, daß sich die Löslichkeit des Kronenethers von 0,52 g/l $\hat{=}$ 1,48 mMol/l beim reinen Liganden in Methanol (Literaturwert¹²¹⁾ : 1.1 mMol) auf 9,34 g/l Methanol $\hat{=}$ 26,5 mMol/l erhöht (jeweils bei 22°C gemessen).

Beim Rühren eines Gemisches von festem $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und festem Kronenether in Methanol konnte aus der vom Rückstand abfiltrierten Lösung nach Verdampfen des Lösungsmittels ein gelblicher Feststoff isoliert werden, der die Zusammensetzung $\text{Hg}_4(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{Dibenzo-18-Krone-6}$ aufwies. Sein IR-Spektrum ist

in Abb.14 zu sehen. Im Ramanspektrum taucht, wie bei den anderen Hg-O-Komplexen, eine intensive Bande bei 164 cm^{-1} auf, die von $\nu(\text{Hg-Hg})$ stammt. Ein Komplex mit gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung in dem 2 Mol $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ und 1 Mol Dibenzo-18-Krone-6 vorliegen, wurde in Lösung mit Hilfe von potentiometrischen Messungen ermittelt, als zu einer 0,005 mol Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ der Kronenether bis zur Einstellung des Gleichgewichts eingerührt, und anschließend die Potentialveränderungen gegen eine Kalomel-elektrode bestimmt wurden. Bei diesen stöchiometrischen Verhältnissen trat ein deutlicher Potentialsprung auf, der die Verbindungsbildung anzeigte.

Bei der Umsetzung von Dibenzo-18-Krone-6 mit $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ in flüssigem Schwefeldioxid wurde eine dunkelgrüne Verbindung der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6)(\text{AsF}_6)_2$ gefunden. In diesem Falle erfolgt die Koordination des Liganden über das π -Elektro-nensystem der aromatischen Ringe. Dies konnte durch NMR- und schwingungsspektroskopische Daten nachgewiesen werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz) in flüssigem SO_2 zeigt eine deutliche Verschiebung der aromatischen Protonen um 0,81 ppm zu tieferem Feld. Das IR-Spektrum des Komplexes ist aus Abb. 14 ersichtlich.

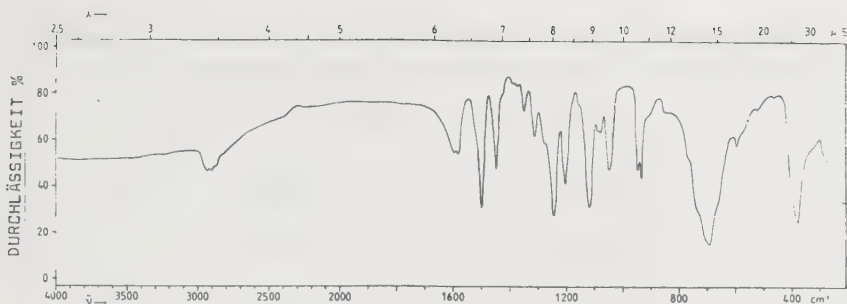


Abb. 14: Komplex aus $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ und Dibenzo-18-Krone-6

9.8. Ergebnisse der Umsetzungen von Quecksilber(I)-perchlorat mit Kronenethern

Nach dem gleichen Verfahren wie bei der Darstellung von Quecksilber(I)-nitrat-Komplexen konnten zwischen Quecksilber(I)-perchlorat und verschiedenen Kronenethern kristalline Produkte gewonnen werden. Dabei ergaben sich jedoch bemerkenswerte Unterschiede. Zum einen waren nicht mit allen Liganden, die mit Quecksilber(I)-nitrat Verbindungen bildeten, auch Quecksilber(I)-perchlorat-Komplexe zu erhalten. Hier findet sich wieder der starke Einfluß des Anions auf die Stabilität der Quecksilber(I)-Verbindungen, der an anderer Stelle schon beschrieben wurde. Weitere Unterschiede zeigen die Stöchiometrien der isolierten Komplexe. Während sie im Falle des Quecksilber(I)-nitrats stets die Verhältnisse Hg_2^{2+} : Ligand = 1:1 aufwiesen, sind bei den Quecksilber(I)-perchlorat-Komplexen Zusammensetzungen von 1:2 die Regel. Dieses Metall-Ligand-Verhältnis zeigt die schwächeren Komplexbildungseigenschaften des Perchlorations im Vergleich mit dem Nitration, die es ermöglichen, das nicht

nur ein, sondern zwei Ligandenmoleküle bei den Quecksilber(I)-perchlorat-Verbindungen gebunden werden können.

Tabelle 10: Zusammensetzung und Eigenschaften der Quecksilber(I)-perchlorat-Komplexe

Ligand	Zusammensetzung Hg_2^{2+} : Ligand	Schmelzpunkt (°C)	Farbe	(Hg-Hg) (cm^{-1})
15-Krone-5	1:2	167 (Zers.)	weiß	116, 189
18-Krone-6	1:2	172 (Zers.)	weiß	138
Dizyklohexyl- 24-Krone-8	1:2	141	weiß	126

9.9. Spektroskopische Untersuchungen an Quecksilber(I)-perchlorat-Komplexen mit Kronenethern

Kernresonanzdaten waren aufgrund der geringen Löslichkeiten der Verbindungen wiederum nicht zu gewinnen; zum Nachweis der Komplexbildung konnte deshalb nur auf IR- und Ramanspektroskopie zurückgegriffen werden. Die wichtigsten Bandenlagen zeigt Tabelle 11.

Die Lage der ClO_4^- -Banden der Verbindungen zeigt die erwarteten Werte ¹⁰⁵⁾. Ein deutlicher Hinweis auf die geringe Beteiligung des Chlorat(VII)-Ions an der Koordination um das Quecksilber(I)-Ion sind die Lage und Anzahl der zu beobachtenden Banden in den Spektren des Chlorats(VII). Die ungestörte Symmetrie des ionischen ClO_4^- -Anions (T_d) wird durch die fehlende Aufspaltung von ν_4 im Bereich $620 - 625 \text{ cm}^{-1}$ zusätzlich belegt ¹³¹⁾.

Tab. 11: Schwingungsbanden von Quecksilber(I)-perchlorat-Kronenetherkomplexen

Zuordnung	15-Krone-5	Hg ₂ (15-Krone-5) ₂ (ClO ₄) ₂	18-Krone-6	Hg ₂ (18-Krone-6) ₂ (ClO ₄) ₂	Dizyklo- Hg ₂ (Dizyklohexyl- (24-Krone-8) ₂ (ClO ₄) ₂
IR	Raman	IR	Raman	IR	IR
$\nu_a(\text{CH}_2)$	2940sst 2905sst	2938st 2936st 2920st	2955st 2942st 2936st 2925st	2935sst 2940st 2943st 2953m 2934st 2935m 2920sst 2915st	2925st 2938st 2903st 2925st
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2855sst 2840sst	2860st 2845st	2890st 2882m	2860sst 2855st 2875st 2865m	2840sst 2860m 2855st 2868m
$\delta(\text{CH}_2)$	1465sst 1445sst	1473st 1456m	1462st 1470st 1450st 1453st 1458m 1455sst 1466st 1462m 1478m	1452st 1458st 1435sst 1444m 1440st 1438m 1440sst 1448st 1450m	
$\nu_{\text{as}}(\text{COC})$	1120sst 1116m	1140m 1095st	1090st 1130sch 1115sst 1138m	1085sst 1128sch 1120sst 1138m 1124m	1103m 1125sch
$\nu(\text{ClO}_4)$; $\nu_3(\text{F}_2)$		1080sst		1095sst	1090sst
$\nu(\text{ClO}_4)$; $\nu_1(\text{A}_1)$		932st	927sst	940st	935sst
$\delta(\text{ClO}_4)$; $\nu_4(\text{F}_2)$		620st	624st	620st	622m
$\delta(\text{ClO}_4)$; $\nu_2(\text{E})$		433sch	456m	441sch	458m
$\nu(\text{Hg-O})$			343m		328sch
$\nu(\text{Hg-Hg})$			189sst 116m		138sst
					126sst
					342sch
					452sch
					460m
					618st
					621m
					935m
					926sst

Im Gegensatz dazu zeigt die ν_4 -Bande des Diethylenkglykoldiethylether-Komplexes durch ihre Aufspaltung die Aufhebung der Symmetrie T_d des Perchloratanions an (siehe S. 50). Die IR-aktive Bande $\nu_3(\text{ClO}_4)$ überlagert mit $\nu_{\text{as}}(\text{COC})$ des komplexgebundenen Kronenethers. Es kann deshalb keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Die eindeutige Zuordnung von $\nu(\text{Hg-Hg})$ in den Ramanspektren bereitet nur in der Verbindung $\text{Hg}_2(15\text{-Krone-5})_2(\text{ClO}_4)_2$ Schwierigkeiten, wo zwei starke Banden bei 189 und 116 cm^{-1} erscheinen. Auch in diesen Komplexen ist die Einlagerung von Wasser- bzw. Lösungsmittelmolekülen in die Koordinationssphäre der Quecksilber(I)-Ionen, wie das bei Übergangsmetall-Kronenether-Komplexen vorgefunden wird, nicht festzustellen.

9.10. Strukturbetrachtungen an Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen

Für die Gestalt der Komplexstrukturen können grundsätzlich mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden:

- a) Die Quecksilber(I)-Ionen sind wie bei Alkali- und Erdalkali-Kronenether-Komplexen im Hohlraum der Ether lokalisiert. Dabei ist die Anordnung der Metallionen so, daß sie im Zentrum des Kronenethers zu liegen kommen.

Derartige Einschlußverbindungen scheinen im Fall der Quecksilber(I)-Komplexe nicht gebildet zu werden. Zumindest kann ihr Auftreten für den Fall ausgeschlossen werden, wo kleine Kronenether mit bis zu sieben Sauerstoffatomen

im Molekül kristalline Produkte bilden. Die Abmessungen dieser Kronenether dürften es nicht gestatten, daß Hg_2^{2+} mit einem "Ionen-Radius" von 250 pm (mittlerer Hg-Hg-Abstand) eingelagert werden. Dies könnte mit größeren Kronenethern der Fall sein. Am Beispiel der Verbindung $\text{Hg}_2(\text{Dizyklohexyl-24-Krone-8})(\text{NO}_3)_2$ zeigen erste kristallographische Untersuchungen, daß der Kronenether die Hg_2^{2+} -Gruppierung halbkugelförmig umgibt, während Nitrationen die Koordinationssphäre des Quecksilber(I) komplettieren. Diese Untersuchungen führten jedoch bisher zu keinem endgültigen Ergebnis, da bei den Messungen, die bei -50°C durchgeführt wurden, die Atomlagen einer $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Gruppierung nicht eindeutig zu bestimmen waren. Möglicherweise beruht dies auf einem Phänomen, das unter anderem bei Studien an Chrom-Diethylenamin-Komplexen beschrieben wurde ¹³²⁾. Dort wurde festgestellt, daß erst ab Temperaturen unter -100°C bestimmte Konformationen des Liganden "eingefroren" werden, und damit erst exakte Bestimmungen von Strukturelementen möglich sind.

Da von keinem weiteren Komplex zur röntgenographischen Vermessung geeignete Kristalle erhalten werden konnten, sollten spektroskopische Untersuchungen Rückschlüsse auf die strukturellen Verhältnisse geben. Wie anhand der Alkali- und Erdalkali-Ionen gezeigt wurde ¹³³⁾, eignen sich dazu besonders Kernresonanzmessungen. Im Falle der Quecksilber(I)-Komplexe können sie jedoch nicht dazu beitragen, da die geringe Löslichkeit der Addukte solche Messungen

nicht gestattet. Mit Hilfe von Raman- und IR-Spektren kann zwar die Komplexbildung verfolgt werden, weitergehende Aussagen über die Struktur der Komplexe sind aber nicht zu treffen.

- b) Das Hg_2^{2+} -Ion liegt außerhalb des Hohlraums des Kronenethers. Gegen das Vorliegen von Einschlußverbindungen der Art, wie sie mit Alkali- und Erdalkalitionen gebildet werden, spricht die Tatsache der geringen Löslichkeit der Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexe. Löslichkeitsversuche zeigten nämlich, daß es mit Kronenethern nicht gelingt, den Hg_2^{2+} -Ionen durch den Einbau in ihre Hohlräume lipophile Eigenschaften zu verleihen und damit in unpolare Lösungsmittel zu überführen. Mit diesem Phasentransfer, wie er bei den Alkali- und Erdalkalitionen durchaus möglich ist, eröffnen sich dort eine Reihe interessanter Anwendungsmöglichkeiten ¹³⁴⁾, von denen nur die Verwendung von KMnO_4 in Form seines Kronenether-Komplexes in benzolischer Lösung ("purple benzene") als mildes Oxidationsmittel genannt werden soll.

Im Falle der Quecksilber(I)-Komplexe dürfte eher die Möglichkeit der Bildung polymerer Strukturen in Betracht zu ziehen sein. Wegen des Vorliegens von $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten in den Kronenethern erscheint es durchaus möglich, daß wie im Beispiel des 1,4-Dioxan-Komplexes Kronenethermoleküle die Hg_2^{2+} -Ionen unter Bildung polymerer Ketten verbrücken. Dies sollte dann allerdings nur bei den Nitratkomplexen mit der Stöchiometrie $\text{Hg}_2^{2+} : \text{Kronenether} = 1:1$ der Fall sein, bei den Perchloratkomplexen scheinen Gruppenstrukturen mit der Stöchiometrie $\text{Hg}_2^{2+} : \text{Kronenether} = 1:2$

bevorzugt gebildet zu werden. Letztere können sehr wohl in der Art auftreten, wie im 18-Krone-6-Dimethylacetylen-dicarboxylat (Abb. 15), wo in einer Kolonnenstruktur zwei Moleküle des Kronenethers von Dimethylacetylendicarboxylat mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verbunden werden ¹³⁵⁾.

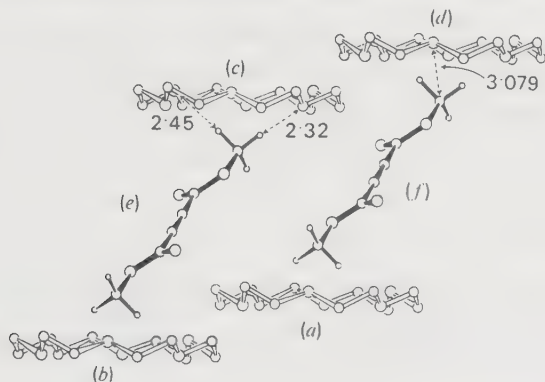


Abb. 15 Komplex aus Dimethylacetylendicarboxylat und 18-Krone-6

Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß beide Typen von Verbindungen in einer schichtenförmigen Anordnung vorliegen. Solche Strukturen werden für den Komplex $2 \text{ CoCl}_2 \cdot \text{Dizyklohexyl-18-Krone-6}$ diskutiert ¹³⁶⁾, in dem Co^{2+} -Ionen zwischen Schichten von Kronenethern eingelagert sein sollen und $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Ionen für einen Ladungsausgleich sorgen. Gesicherte Erkenntnisse, daß solche Strukturen mit Übergangsmetallkationen gebildet werden, liefern röntgenographische Untersuchungen an Mangan(II)-Komplexen, in denen verzerrte Oktaeder, gebildet aus $\text{Mn}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ -Kationen, über Wasserstoffbrückenbindungen durch dazwischenliegende Kronenethermoleküle verbunden werden ¹²⁶⁾.

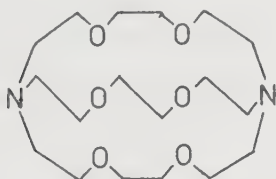
III. Sauerstoffhaltige Verbindungen mit Stickstoffhetero- atomen ("Kryptate")

1. Allgemeines

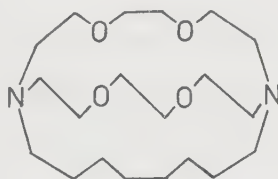
RYNZANOW und CISTOTA beschrieben eine Verbindung aus Quecksilber(I)-nitrat und Triethanolamin, die in Form farbloser Kristalle anfiel ¹³⁷⁾. Hierbei wird eine Bindung über das im Triethanolamin enthaltene Stickstoffatom erwartet, dessen Donorfähigkeit durch die Anwesenheit von drei Sauerstoffatomen in den alkoholischen Gruppierungen des Moleküls günstig beeinflusst wird. Eine Bindung über das Sauerstoffatom des Ligandenmoleküls wurde bei der röntgenographischen Strukturauflösung des in Abschnitt 1.2.6.beschriebenen $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Pyridin-N-Oxid-Komplexes ermittelt. Im Pyridin-N-Oxid stehen dem Stickstoffatom keine freien Elektronenpaare mehr zur Bindungsbildung zur Verfügung, so daß die Koordination mit der Hg-Hg-Gruppierung über die Elektronenpaare des Sauerstoffatoms erfolgen kann. Im Verlaufe dieser Untersuchungen sollte nun geklärt werden, wie sich Ether bei der Komplexbildung mit Quecksilber der Oxidationsstufe +I verhalten, wenn im Liganden Sauerstoff- und Stickstoffatome als mögliche Elektronendonatoren für die Komplexbildung zur Verfügung stehen. Als Substanzen wurden dazu Polyoxadiazamakrozyklen verwendet.

2. Makrobizyklische Systeme ("Kryptate")

Bei den von J.M.LEHN und seinen Mitarbeitern ¹³⁸⁾ entwickelten Verbindungen handelt es sich um bizyklische Ringsysteme mit zwei Stickstoffbrückenkopf- und einer definierten, aber variablen Zahl von Sauerstoffatomen. Als Beispiele hierfür seien angeführt:



4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-
1,10-Diazabicyclo-[8.8.8]
hexacosan (Kryptofix® 222)



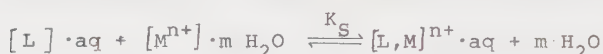
4,7,13,16-Tetrakisoxa-
1,10-diazabicyclo-[8.8.8]
hexacosan (Kryptofix® 22)

Sie gehören ebenso in die Verbindungsklasse der makrozyklischen Komplexbildner, wie die von PEDERSEN ¹²¹⁾ synthetisierten Kronenether.

Polyoxadiazamakrobizyklen sind zur Bildung von Einschlußverbindungen besonders befähigt. Diese durch Einnistung von Kationen in die Hohlräume der Moleküle entstehenden Komplexe werden "Kryptate" genannt (diese Bezeichnung soll auch im folgenden Text verwendet werden). Dabei werden im allgemeinen stabilere Komplexe gebildet, als mit den monozyklischen Kronenethern, da ein eingeschlossenes Kation von der dreidimensionalen Struktur des Bizyklus vollständiger umgeben ist.

2.1. Selektivität der Komplexbildung

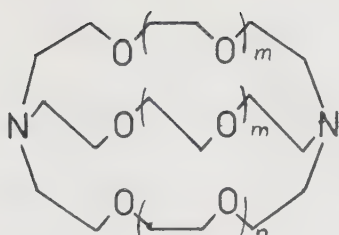
Da die dreidimensionale Struktur der Bizyklen eine wesentlich größere Starrheit der Moleküle im Vergleich zu den monozyklischen Polyethern aufweist, ist eine Erhöhung der Selektivität der Bizyklen bei der Auswahl von Reaktionspartnern nicht verwunderlich ¹³⁹⁾, weil die weniger starren Kronenether durch die Einschlußpartner leichter deformiert werden können. Die Selektivität soll durch die Stabilitätskonstanten $\log K_S$ verschiedener Alkali- und Erdalkalikationen-Komplexe in H_2O bei 25° verdeutlicht werden ¹⁴⁰⁾. Dabei liegt die Bildungsgleichung der Kryptate in Wasser zugrunde:



($[L] \cdot aq$ = solvatisierter Ligand; $[M^{n+}] \cdot m H_2O$ = n-fach geladenes Kation; $[L,M]^{n+} \cdot aq$ = solvatisiertes Kryptat).

Tabelle 12: Stabilitätskonstanten $\log K_S$ für Kryptat-Komplexe
(in H_2O ; $25^\circ C$) ¹³⁹⁾

Kryptat	Durch-		Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Tl ⁺
	messer									
	(pm)									
		Ionen-								
		radius								
		(pm)	112	144	158	118	132	149	126	140
I	115		540	395	255	695	735	630	1060	-
II	140		390	540	435	440	800	950	960	630
III	180		> 200	220	205	>200	340	600	-	-



I $m = 1; n = 0$

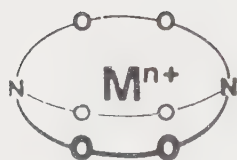
II $m = n = 1$ (Kryptofix [®] 2,2,2)

III $m = 1; n = 2$

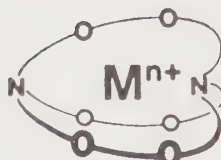
Die Tabelle zeigt deutlich, daß für jedes Kation bzw. jeden Bizyklus die Stabilitätskonstante K_S ein Maximum aufweist, und zwar immer dann, wenn der Kationenradius etwa dem Hohlraum im Bizyklus entspricht, dieser also optimal ausgefüllt wird. Die Stabilitätskonstanten werden beim Übergang zu organischen Lösungsmitteln wesentlich erhöht. So liegen die Werte $\log K_S$ in Methanol um 3 bis 4 Einheiten höher als in Wasser. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels, stabilere Komplexe darzustellen, ein Prinzip, das auch bei der Darstellung stabiler Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen Anwendung fand ¹⁸⁾.

2.2. Strukturen der Kryptate

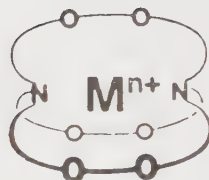
Bei der Komplexbildung verliert das Kation seine Hydrathülle und wird nun vom Hohlraum des makrobizyklischen Diamins aufgenommen. Das Anion des eingesetzten Salzes verbleibt außerhalb des Komplexes, womit ein ligandgetrenntes Ionenpaar erzeugt wird. Dieser Vorgang kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden ¹⁴⁰⁾. Bei diesen Untersuchungen kann allerdings nicht unterschieden werden, in welcher der drei möglichen Konformationen das Kryptat vorliegt:



o,o
(out,out)



o,i
(out,in)



i,i
(in,in)

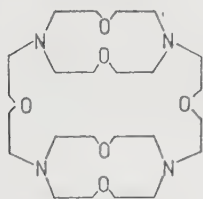
Wie röntgenographische Bestimmungen an Alkali- und Erdalkalikryptaten gezeigt haben, existieren diese Kryptate in festem Zustand in der Konformation *i,i* ^{141,142}). Bei diesen Komplexen sind alle Heteroatome an der Bindung zum Metallatom im Zentrum des Kryptats beteiligt. Aus den dabei ermittelten Metall-Sauerstoff- und Metall-Stickstoff-Abständen wird deutlich, daß die Hohlräume der Kryptate etwas größer sind, als sie nach Modellberechnungen für die bizyklischen Amine erwartet wurden.

3. Zylindrische makrotrizyklische Liganden

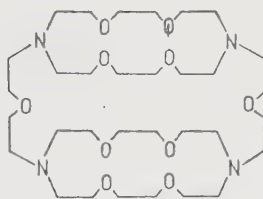
Die Darstellung dieses Typs von Heteromakrozyklen erfolgt nach folgendem Reaktionsschema ¹⁴³):

- a) Herstellung eines Makrozyklus durch Kondensation zweier linearer Ketten,
- b) Aufbau des zylindrischen Makrozyklus durch Zusammenfügung der zwei Makrozyklen über Seitenzweige mittels Synthese nach dem Verdünnungsprinzip.

Bei den untersuchten Heteromakrozyklen handelte es sich um die Verbindungen:



$C_{24}H_{48}N_4O_6$ (A)

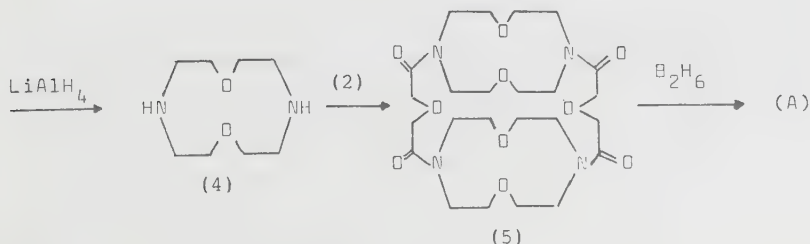
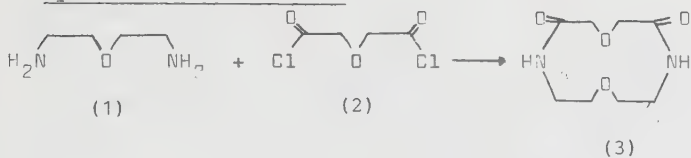


$C_{32}H_{64}N_4O_{10}$ (B)

die nach dem aufgezeichneten Schema synthetisiert werden können:

Ligand A wird im 1. Reaktionsschritt aus 2,2'-Diaminoethyl-ether und Diglykolsäuredichlorid und Reduktion des daraus erhaltenen zyklischen Diamids hergestellt. Die Kondensation zweier solcher zyklischer Diamine erfolgt wiederum mittels Diglykolsäuredichlorid, worauf sich abermals eine Reduktion anschließt, die zum gewünschten Produkt führt. Die Kondensationen erfolgen jeweils unter Bedingungen der "großen Verdünnung", da sonst große Anteile von langkettigen Polymeren erhalten werden.

Syntheseschritte für A:



Der 2,2'-Diaminoether(1) wird über eine GABRIEL-Synthese aus Phthalimidkalium und 2,2'-Dichlordiethylether durch Umsetzung in DMF in der Hitze erhalten. Die zuerst gebildete Phthalimido-Verbindung hydrolysiert man mit Hydrazin in Ethanol und extrahiert dann ca. zwei Wochen kontinuierlich mit einer Extraktionsapparatur nach KUTSCHER-STEUEDEL ¹⁴³). Diglykolsäuredichlorid(2) erhält man durch Umsetzung von Diglykolsäure und PCl_5 in CHCl_3 nach einer Methode von ANSCHÜTZ und BIERNAUX ¹⁴⁴). Aus den beiden Komponenten erfolgt nun die Kondensation zum zyklischen Diamid(3) nach dem Verdünnungsprinzip ¹⁴⁵) in Benzol, um eine Polymerenbildung zu vermeiden. Nach säulenchromatographischer Reinigung kann dieses Diamid in THF mit Lithiumalanat zum zyklischen Diamin(4) reduziert werden. Nach dem Verdünnungsprinzip erfolgt nun die Bildung des makrozyklischen Tetraamids(5) durch Kondensation des zyklischen Diamins(4) mit Diglykolsäurechlorid(2) in Benzol. Dieses Tetraamid muß nun noch reduziert werden ¹⁴⁶). Man erhält zunächst eine Tetra(Amino-Boran)-Verbindung, die mit HCl zum gewünschten Makrotrizyklus hydrolysiert wird, der nun noch über einen Ionenaustauscher (DOWEX 1, $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$) gereinigt wird ¹⁴⁷). Die Identifizierung erfolgt IR- und NMR-spektroskopisch, sowie mittels Schmelzpunktbestimmung.

3.1. Komplexbildung und Selektivität

Die zylindrischen Makrotrizyklen repräsentieren eine Klasse von Verbindungen mit einer Reihe neuer Komplexbildungseigenschaften. Sie besitzen zwei zur Koordination fähige

makrozyklische Ringe an der Ober- und Unterseite des zylinderförmigen Makrotrizyklus und eine zentrale Höhle im Innern des zylinderförmigen Hohlraums, deren Größe und damit Eigenschaften durch Veränderung der Ringglieder variiert werden können.

Die Bildungskonstanten $\log K_{S2}$ für 2:1-Komplexe hängen stark von der Größe der Liganden ab; für den kleineren Makrozyklus (A) sind sie um einige Zehnerpotenzen kleiner als für dessen 1:1-Komplexe¹⁴⁸⁾. Dieser Effekt ist beim Typ (B) nicht so deutlich ausgeprägt. Hier ist $\log K_{S2}$ nur geringfügig kleiner als $\log K_{S1}$, was auf geringere gegenseitige Abstoßung der Kationen zurückzuführen ist. Das führte zu der Schlußfolgerung, daß in (B) zwei fast unabhängige Untereinheiten zur Bindung von Kationen fähig sind.

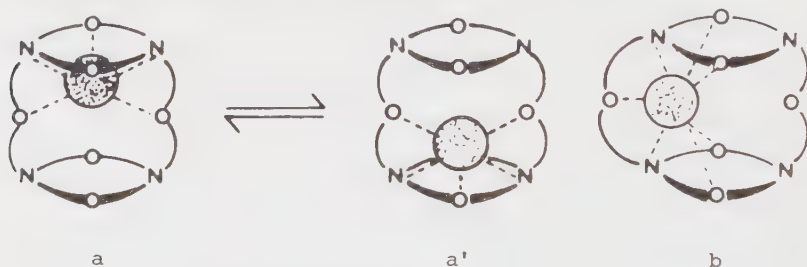
Im allgemeinen sind die Bildungskonstanten von 1:1-Komplexen des Makrozyklus (A) kleiner als die des Makrozyklus (B). Dies wird auf eine starrere Anordnung der Bindungsstellen in (A) und eine stärkere Beteiligung der brückenständigen N-Atome an der Koordination zurückgeführt, die aufgrund der kleineren Abmessungen von (A) ein Kation eher in die Mitte des Hohlraums im Makrozyklus drängen, als dies beim größeren (B) der Fall ist¹⁴⁸⁾. Die Selektivität zu bestimmten Kationen ist bei diesem Typ von makrozyklischen Systemen nicht mehr so stark ausgeprägt, wie das bei den vorher beschriebenen bizyklischen Ringsystemen (Abschnitt III.2.) der Fall ist.

3.2. Strukturen der Komplexe makrotrizyklischer Verbindungen

Die Makrotrizyklen können grundsätzlich drei Typen von Komplexen bilden ¹⁴⁸⁾: "einkernige" mit einem Kation, "zweikernige" mit zwei Kationen und sog. "Kaskadenkomplexe", in denen ein weiteres Metallion zwischen den beiden Kationen eingeschlossen wird, die bereits im Makrozyklus gebunden sind. Mit hochaufgelösten ^1H - und ^{13}C - NMR-Spektren kann man den Einbau der Kationen verfolgen, wie dies am Beispiel von 1:1-Komplexen einiger Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallionen geschehen ist ¹⁵⁰⁾.

Dabei kann jedoch nicht eindeutig geklärt werden, wie die Kationen letztlich im Hohlraum des Makrotrizykels zu liegen kommen.

Die folgenden Anordnungen werden diskutiert:



Gesicherte Kenntnisse waren aus der röntgenographischen Untersuchung des Disilberkomplexes mit Makrotrizyklus (A) gewonnen worden ¹⁴⁹⁾. Dort liegen beide Ag^+ -Ionen im Hohlraum des Makrotrizykels in der Art, wie sie in Form a und a' der obigen Abbildung gezeigt werden. Jedes Silberion ist von fünf Heteroatomen des Liganden und einem Sauerstoffatom einer Nitratgruppe umgeben. Eine weitere AgNO_3 -Einheit liegt außerhalb des Makrozyklus. Die Bindungslängen zwischen Ag-Ag in seinem Hohlraum

betragen 387,6 pm, zwischen Ag und O 238,2 bis 302,2 pm und zwischen Ag und N 233,3 bis 255,8 pm.

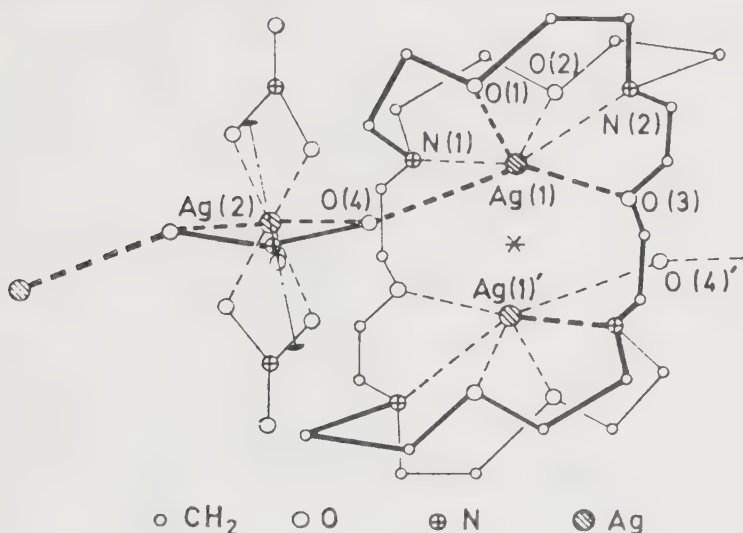


Abb. 16: Disilberkomplex $\text{Ag}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{AgNO}_3$

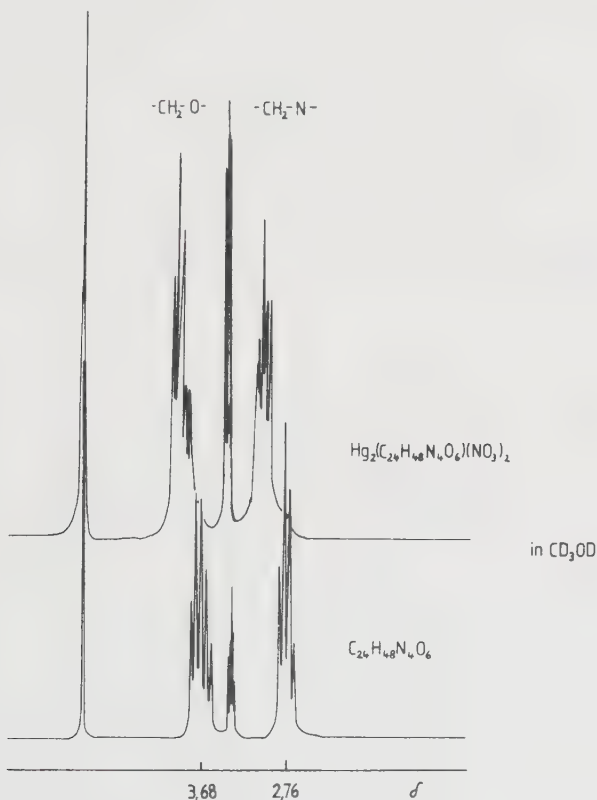
Abbildung 16 zeigt die Schräglage der beiden Ag-Atome im Makrozyklus (A), die also nicht auf der Achse durch die Zylindermitte liegen.

Die außergewöhnliche Beständigkeit dieses Komplexes mit dem Übergangsmetall Silber gab zu berechtigten Hoffnungen Anlaß, daß Quecksilber(I) ebenfalls in der Lage sein sollte, mit makrotrizyklischen Liganden stabile Einschlußverbindungen zu bilden, da aufgrund des geringeren Hg-Hg-Bindungsabstandes von ca. 250 pm im Vergleich zum gefundenen Ag-Ag-Abstand (387,6 pm), eine Einlagerung der Hg_2^{2+} -Gruppierung ebenfalls möglich sein sollte.

4. Untersuchungen an Komplexen aus Quecksilber(I)-Salzen und makrozyklischen Liganden

Bei der Zugabe des Makrotrizyklus (A) in absolutem Methanol zu einer gesättigten Lösung von Quecksilber(I)-nitrat im gleichen Lösungsmittel wurde innerhalb weniger Sekunden ein weißer, kristalliner Niederschlag erhalten, der sofort nach seinem Auftreten abgesaugt werden mußte, um eine Disproportionierung des $(\text{Hg-Hg})^{2+}$ zu vermeiden. Die Kristalle erwiesen sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln als unlöslich, konnten aber in verdünnter HNO_3 in Lösung gebracht werden. Die Analysenwerte aus C, H, N und Hg-Bestimmungen deuteten auf eine sehr quecksilberreiche Verbindung der Zusammensetzung $\text{Hg}_6(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_6$ hin. Auffallend waren im Raman-spektrum zwei intensive Emissionen mit den Wellenzahlen $\nu = 164 \text{ cm}^{-1}$ und 187 cm^{-1} . Diese Werte entsprechen den Bandenlagen für die Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen, wie sie in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, und den Werten für $\nu(\text{Hg-Hg})$, wie sie in Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen beobachtet wurden ^{13,16}). Die Banden des Nitrats treten bei $1498 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$, $1033 \text{ cm}^{-1}(\text{st})$, $840 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ und $735 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ auf und lassen die Symmetrieeinordnung des NO_3^- -Ions erkennen. Ändert man die Reihenfolge der Zugabe und tropft eine methanolische Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ zu einer Lösung des Makrozyklus (A) in absolutem Methanol, dann erhält man einen löslichen 1:1 Komplex. Wie aus $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten (100 MHz) ersichtlich ist, werden so lange "Quecksilber(I)-Ionen" in die Höhle des Makrozyklus eingebaut, bis ein Verhältnis $(\text{Hg}_2)^{2+}$: Ligand von 1:1 erreicht ist. Man findet demnach Verhältnisse

vor, wie sie auch bei vielen anderen Metallionen beschrieben worden sind (148,149).



- Wie die Abbildung zeigt, verändern sich die Signale des Makrozyklus (A) $-\text{OCH}_2-$ bei $\delta = 3,68$ ppm und $-\text{NCH}_2-$ bei $\delta = 2,76$ ppm (gemessen in CD_3OD ; TMS als innerer Standard) und erscheinen bei tieferem Feld. Bei tropfenweiser Zugabe von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zum Makrotrizyklus (A) kann man das Auftauchen neuer Signale deutlich erkennen, die dann beim Vorlie-

gen des Komplexes $\text{Hg}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2$ bei $\delta = 3,82$ ppm für OCH_2 - und $\delta = 2,95$ ppm für NCH_2 -Gruppen vorliegen. Aus der größeren Verschiebung der Protonensignale der NCH_2 -Gruppen wird auf eine stärkere Bindung der N-Atome des Liganden im Vergleich zu den vorhandenen O-Atomen geschlossen. Daher wird erwartet, daß die Verbindungsachse der Hg-Hg-Gruppierung mehr zwischen den N-Atomen des Liganden (A) lokalisiert ist. Diese Lage, in der die Kationen nicht auf einer senkrechten Achse durch das zylinderförmige Molekül zu liegen kommen, nehmen auch die zwei Ag^+ -Ionen im entsprechenden Disilberkomplex ein.

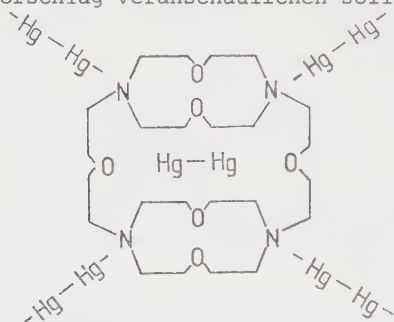
Die stärkere Bindung der Ligandenstickstoffe zu den Hg-Atomen läßt sich auch ramanspektroskopisch nachweisen. Bei dem aus der Lösung isolierten Kryptat $\text{Hg}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2$ tritt im Gegensatz zum quecksilberreicheren Addukt $\text{Hg}_6(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_6$ (siehe oben) nur eine intensive Bande bei $\nu = 185 \text{ cm}^{-1}$ auf, die mit den in Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen auftretenden Hg-Hg-Schwingungsbanden übereinstimmt. Aus Analysendaten kann eine Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2$ des Kryptats bestätigt werden. Die zu beobachtenden Schwingungen des Nitratanions zeigen seinen Anteil an der Koordinationssphäre des Quecksilber(I) durch das Erscheinen zusätzlicher Banden (1480 st; 1370/1330 sst,br; 995 m; 822/810 m-st; 702/695 m). Bei weiterer Zugabe von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ beginnt eine weiße, kristalline Substanz aus der Lösung auszufallen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und wieder den Komplex $\text{Hg}_6(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_6$ darstellt.

Gänzlich andere Verhältnisse treten beim Makrotrizyklus (B) ($C_{32}H_{64}N_4O_{10}$) auf. Hier konnte keine Verbindung mit Quecksilber(I)-nitrat erhalten werden, alle Versuche zur Darstellung stabiler Quecksilber(I)-Komplexe führten zu sofortiger Disproportionierung. Eine stabile weiße Verbindung wurde jedoch mit $HgCl_2$ aus methanolischer Lösung isoliert. Nach Analysendaten liegt eine Verbindung der Zusammensetzung $Hg_2(C_{32}H_{64}N_4O_{10})Cl_4$ vor. Die Verbindung wurde jedoch nicht näher untersucht, da es sich nicht um ein Quecksilber(I)-Addukt handelte.

Die Versuche zur Darstellung von Komplexen der makrobizyklischen Liganden Kryptofix[®] 2,2,2 und Kryptofix[®] 2,2 führten ebenfalls nicht zum Erfolg. Sowohl in methanolischer Lösung, wie auch in den Lösungsmitteln Ethoxyethanol und Diethylenglykoldimethylether konnten keine stabilen Quecksilber(I)-Verbindungen isoliert werden, da alle Versuche zur Disproportionierung als Folge der Anwesenheit basischer Stickstoffatome führten.

Den beschriebenen Ergebnissen ist zu entnehmen, daß die Bindungsbildung zwischen der Hg_2^{2+} -Gruppierung und den untersuchten Makrozyklen in entscheidendem Maße von der Größe des zur Kryptatbildung zur Verfügung stehenden Hohlraumes abhängt. Wenn sein Durchmesser günstige Abmessungen aufweist, dann wird in einem ersten Reaktionsschritt Hg_2^{2+} eingebaut. Es ist anzunehmen, daß nach erfolgter Einlagerung von Quecksilber(I)-ionen die Donorfähigkeit der Stickstoffatome im Makrozyklus vermindert wird. Damit wird die Disproportionierung der Hg-Hg-Gruppierung verhindert, wie sie bei den meisten Aminen zu beobachten ist. Es kann nun zur Ausbildung weiterer stabiler

ler Quecksilber-Stickstoff-Bindungen kommen, wie das beim Makrotrizyklus (A) beobachtet wurde. In letzterem Falle könnte dies zu einer polymeren Anordnung führen, die folgender Strukturvorschlag veranschaulichen soll:



In allen anderen Fällen, in denen eine anfängliche Kryptatbildung mit Hg_2^{2+} wegen der ungünstigen Größenverhältnisse zwischen $(\text{Hg-Hg})^{2+}$ und dem Hohlraum der Makrozyklen nicht möglich ist, bleibt die Donorfähigkeit der basischen Stickstoffatome anscheinend unverändert groß und führt demzufolge zur Disproportionierung der labilen Hg-Hg -Bindung in den zur Untersuchung eingesetzten Quecksilber(I)-Salzen.

C. Experimenteller Teil

1. Gewinnung der Ausgangsverbindungen

1.1. Quecksilber(I)-Salze

Zur Darstellung der Quecksilber(I)-nitrat-Verbindungen wurde $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fa. Merck, p.a.) in absolutem Methanol bis zur Sättigung gelöst und nach 12-stündigem Rühren vom Unge- lösten abfiltriert. Die klare Lösung wurde unter N_2 -Schutz- gasatmosphäre im Dunkeln über metallischem Quecksilber auf- bewahrt.

Quecksilber(I)-perchlorat wurde durch Auflösen von 100 g HgO (Fa. Merck, p.a.) und 100 g elementarem Quecksilber in 200 g 60%-iger Chlor(VII)-Säure nach einer Methode von NEWBERRY¹⁵²⁾ hergestellt. Anschließend wurde eine gesättigte Lösung in was- serfreiem Methanol bereitet.

Wasserfreies Quecksilber(I)-fluorid wird nach einer Methode von KÖHLER¹⁵³⁾ durch anodische Oxidation von elementarem Quecksilber in 40%-iger Flußsäure hergestellt und vor Licht geschützt aufbewahrt.

1.2. Darstellung der Sauerstoff-Liganden

Eine Anzahl von Liganden konnte käuflich bei den Firmen Ega, Fluka und Merck erworben werden. Sie wurden bei ungenügendem Reinheitsgrad gegebenenfalls durch Destillation bzw. Umkristal- lisation gereinigt und nach spektroskopischer Prüfung zu den Reaktionen eingesetzt. Die Darstellungsweisen der im Handel nicht zu beziehenden Substanzen wurden der Literatur entnommen und sollen im folgenden kurz beschrieben werden. (Bei den Dar-

stellungen wurde kein Wert auf die Erzielung optimaler Ausbeuten gelegt).

1.2.1. 12-Krone-4 ¹⁵⁴⁾ (I)

In einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Rückflußkühler und Rührer werden 9,25 g (0,23 Mol) NaOH-Pellets in 70 ml DMSO vorgelegt. Nach 5-minütigem Rühren gibt man 24,58 g (0,23 Mol) wasserfreies LiClO_4 ¹⁵⁵⁾ auf einmal zu. Die Mischung wird milchig trüb und erwärmt sich auf ca. 60°C. Nach weiteren 10 Minuten Rühren werden 6,21 g (0,1 Mol) Ethylenglykol in 15 ml DMSO zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Danach läßt man eine Lösung von 18,73 g (0,1 Mol) Triethylenglykoldichlorid ¹⁵⁶⁾ in 15 ml DMSO in dünnem Strahl zufließen. Anschließend rührt man die Mischung bei 110°C für 22 Stunden, läßt anschließend abkühlen und filtriert. Das Filtrat wird in 500 ml dest. Wasser gegossen, und die Lösung viermal mit jeweils 200 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung trocknet man mit MgSO_4 , zieht anschließend CHCl_3 am Rotationsverdampfer ab und destilliert den Rückstand im Vakuum (Sdp: 110 bis 112°C/12 mm Hg). Man erhält 2,10 g 12-Krone-4. (Ausbeute: 11,9%; Lit.: 2,33 g = 13,2%).

1.2.2. Tetramethyl-12-Krone-4 ¹⁵⁷⁾ (II)

Trockenes Propylenoxid (109,9 g) wird in einen Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) gebracht und erhitzt. Unter Rühren tropft man als Katalysator insgesamt 2,8 g BF_3 -Etherkomplex (= 47% BF_3) so schnell zu, daß die

Lösung von selbst weitersiedet. Danach wird das Rohprodukt noch weitere 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man destilliert übriggebliebenes Propylenoxid und Ether bei 33°C/180 mm Hg ab und zerstört den BF_3 -Überschuß durch Erhitzen auf 85°C, wobei nach Zugabe von NaOH-Lösung (4 g NaOH in 25 ml H_2O) 2 Stunden gerührt wird. Dann wird die untere Schicht noch in der Hitze abgetrennt. Das Rohprodukt wäscht man zweimal bei 85°C mit je 15 ml Wasser und entfernt jedesmal die heiße untere Schicht. Das zurückbleibende Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt, und das Tetramere durch Destillation gewonnen. Die Fraktion von 70 bis 90°C/2 mm Hg wird gesammelt und nochmals destilliert. Daraus gewinnt man den Kronenether bei 78 bis 79°C/2 mm Hg als farbloses Öl in 33,5% Ausbeute (= 36,8 g), (Lit.-Ausbeute: 38%).

1.2.3. 18-Krone-6 ¹⁵⁸⁾

In einem 1 l Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter) werden 37,5 g Triethylenglykol (0,25 Mol) in 200 ml THF gegeben. Unter Rühren gibt man 60%-ige KOH-Lösung (30,5 g in 25 ml H_2O) zu, wobei sich die Lösung erwärmt. Es wird 15 Min. weitergerührt und man gibt zu der nunmehr dunklen Lösung 46,8 g Triethylenglykoldichlorid ¹⁵⁶⁾ (0,25 Mol) in 33 ml THF auf einmal zu. Nach 18-stündigem Rühren und Rückfließen wird THF am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende braune Rückstand wird mit 150 ml CH_2Cl_2 verdünnt, filtriert und nach Trocknen über MgSO_4 das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Destillation des verbliebenen Rohprodukts (0,2 mm/125 bis 160°C) erhält man 24 g eines gelblichen Öls. Dieses

Rohprodukt wird in einem 200 ml Erlenmeyerkolben mit 60 ml CH_3CN versetzt, und unter Rühren auf der Heizplatte darin gelöst. Nachdem ein CaCl_2 -Rohr auf den Kolben gesetzt wurde, läßt man abkühlen. Es scheiden sich dabei weiße Kristalle eines Kronenetherkomplexes mit CH_3CN ab. Zu ihrer vollständigen Ausfällung kühlt man im Aceton/ CO_2 -Bad ab, filtriert rasch und bringt die hygroskopischen Kristalle in ein Schlenkrohr ein, wo man unter Rühren CH_3CN bei 0,1 mm Hg/35 bis 40°C während 2 - 3 Stunden abzieht. Es bleiben 8,5 g (35,4%) weiße Kristalle vom Schmelzpunkt $39 - 40^\circ\text{C}$ zurück (Lit.-Ausbeute: 40 bis 60%).

1.2.4. Dibenzo-18-Krone-6 ¹⁵⁹⁾

3,05 Mol NaOH-Pellets werden in einem Dreihalskolben zu einer Lösung von 3,0 Mol Brenzkatechin in 2 l n-Butanol gegeben. Man erhitzt zum Sieden und tropft eine Lösung von 1,55 Mol Bis(2-chlorethyl)-ether in 150 ml n-Butanol während 2 Std. unter Rühren zu. Nach einer weiteren Stunde läßt man die Mischung auf 90°C abkühlen, gibt wieder 3,05 Mol NaOH-Pellets zu und läßt 1/2 Std. rückfließen. Nachdem weitere 1,55 Mol Bis(2-chlorethyl)-ether zugetropft wurden, läßt man 16 Std. rückfließen. Nach Ansäuern mit Salzsäure wird Butanol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Kronenether mit Aceton ausgefällt. Ausbeute 31% (Lit.: 39-48%). Der Schmelzpunkt beträgt 164°C .

1.2.5. 21-Krone-7 160)

0,25 Mol K-t-Butylat (dargestellt aus 9,8 g Kalium und 200 ml t-Butanol) werden mit 200 ml Benzol verdünnt. Nachdem die Lösung zum Sieden gebracht wurde, tropft man während 5 Std. eine Mischung von 0,1 Mol Triethylenglykol und 0,1 Mol Tetraethylenglykolditosylat zu, die in 2 l Benzol gelöst waren. Nach dem Abkühlen filtriert man festes Kaliumtosylat ab, wäscht dieses mit warmem CHCl_3 und entfernt aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der halbfeinste Rückstand wird auf eine Al_2O_3 -Säule (2 x 50 cm) gegeben, die in Benzol gepackt wurde und zuerst im Benzol, dann mit CHCl_3 eluiert. Nach Entfernung der Lösungsmittel erhält man aus dem Eluat ein von Salzen befreites Öl. Dieses wird an einer in Hexan gepackten Al_2O_3 -Säule adsorbiert. Die folgende Eluation mit Hexan entfernt offenkettige Polyether mit t-Butoxyendgruppen. Der reine Kronenether wird anschließend mit einer 1:1-Mischung von Benzol/ CHCl_3 eluiert, wobei eine Ausbeute von 18% erhalten wurde (Lit.: 26%).

1.2.6. Dibenzo-30-Krone-10 161)

Im 2 l Dreihalskolben, der mit Thermometer, Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter ausgestattet ist, werden unter N_2 -Schutz 110 g (1 Mol) Brenzkatechin, 880 ml n-Butanol und 66 g (1 Mol) KOH zugegeben und zum Sieden gebracht (107°C). Bei dieser Temperatur werden in 1 1/2 Std. 115,5 g 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxoundecan zugetropft. Nach Abkühlen auf 90°C, und Zugabe weiterer 66 g 85%-iger KOH wird die Kolbentemperatur auf 109°C gesteigert und wiederum 115,5 g 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxoundecan in 1 Std. zugetropft. Man läßt 16 Std. rückfließen und

destilliert 635 ml des Lösungsmittels ab. Nach Zugabe von 12,5 ml konz. HCl in 75 ml Wasser wird der Rückstand in 0,5 l CHCl_3 aufgenommen und dreimal mit jeweils 125 ml 5% wäßriger NaOH-Lösung, die mit NaCl gesättigt ist, gewaschen. Die CHCl_3 -Schicht wird mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer von dem Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand werden durch Extraktion mittels einer Soxhlet-Apparatur mit n-Heptan als Lösungsmittel weiße Kristalle gewonnen, deren zuerst gewonnener Anteil aus dem gewünschten Kronenether besteht (Schmp.: 106-107°C). Ausbeute: 2,8% (Lit.: 3,0%).

1.2.7. Makrotrizyklus $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6$ (A) ^{a)}

Das Reaktionsschema der Darstellung ist in Abschnitt III,3. beschrieben. Das monozyklische sauerstoffhaltige Diamin wird nach einer Vorschrift von LEHN et al ¹⁴³⁾ in mehreren Schritten hergestellt.

a) An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. J.M. LEHN, Straßburg, bedanken, der es mir durch Überlassung einer Probe der Makrozyklen A und B erst ermöglichte, mit Vorversuchen zu diesen Untersuchungen zu beginnen.

1.2.7.1. Herstellung des makrotrizyklischen Tetramids
(V) ¹⁴⁷⁾

Eine Lösung des monozyklischen Diamins (IV) $C_8H_{18}N_2O_2$ (5,1 g) und Triethylamin (6,5 g) in wasserfreiem Benzol (1000 ml) und eine Lösung von Diglykolsäuredichlorid (5,1 g) in 100 ml wasserfreiem Benzol werden während 15 Stunden zu 1 l trockenem Benzol zugetropft, wobei kräftig gerührt wird. Nach beendeter Reaktion wird die Mischung filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der gelbe, ölige Rückstand wird in $CHCl_3$ (20 ml) gelöst und ca. 10 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Dabei kristallisieren Kristalle aus, die abfiltriert und mit $CHCl_3$ gewaschen werden. Sie bestehen aus dem trizyklischen Diamid (V), das 2 Mol $CHCl_3$ aufgelagert hat: (Ausbeute 1,85 g = 23,1%; Lit.: 30%).

1.2.7.2. Reduktion zum makrotrizyklischen Tetramin (A)

Eine molare Lösung von Diboran wird tropfenweise zu einer Suspension des makrotrizyklischen Tetramids (in Form seines $CHCl_3$ -Komplexes) (1,0 g) in 15 ml THF unter N_2 -Schutz gegeben. Die Mischung wird 2 Stunden lang rückgeflußt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. 2 ml Wasser werden zugetropft und das Lösungsmittel anschließend abgedampft. Der entstandene Diboran-Komplex des makrotrizyklischen Amins wird ohne zwischenzeitliche Isolierung sofort weiterverarbeitet, indem man 25 ml 6 n HCl zugibt und unter N_2 -Schutz so lange kocht, bis die Kristalle in Lösung gegangen sind. Danach wird im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit einer kleinen Menge

dest. Wasser aufgenommen. Die Lösung wird auf eine Kolonne gebracht, die einen anionenaktiven Ionenaustauscher (Dowex 1; OH^- -Form) enthält und so lange gewaschen, bis keine basische Reaktion mehr zu beobachten ist. Das wäßrige Eluat wird wieder eingedampft, wobei der Rückstand langsam auskristallisiert. Dieser Rückstand wird mit Hexan extrahiert und das Hexan am Rotationsverdampfer abgezogen. Es bleibt analytisch reines Tetramin in 63% Ausbeute zurück (Lit.: 80%).

2.1. Darstellung der Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen

Die Darstellung kristalliner Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen gelang nach folgenden Methoden:

A) Durch etwa 12-stündiges Rühren unter N_2 -Schutz wird eine gesättigte Lösung des Quecksilber(I)-Salzes im Liganden, der gleichzeitig als Lösungsmittel dient, jeweils vor der Umsetzung bereitet. Diese wird vorsichtig mit etwa der Hälfte ihres Volumens an Orthoameisensäuretriethylester überschichtet. Dabei darf keine Trübung einsetzen, die eine angehende Disproportionierung des Quecksilber(I)-Salzes anzeigt. Das Gemisch wird anschließend so lange im Kühlschrank (ca. $+5^\circ\text{C}$) oder gegebenenfalls in der Tiefkühltruhe (ca. -25°C) aufbewahrt, bis kein weiteres Kristallwachstum festgestellt wird. Nach Absaugen der Kristalle und Waschen mit Methanol werden diese im Hochvakuum getrocknet.

B) Eine Lösung des Quecksilber(I)-Salzes in wasserfreiem Methanol (0,004 m) wurde mit dem Liganden im Verhältnis 1:2 oder in größerem Überschuß unter Rühren versetzt. Nach

vorsichtiger Zugabe des gleichen Volumens Orthoameisensäure-triethylester konnten die Verbindungen in der Kälte (+5°C bzw. -25°C) gewonnen werden.

C) Der Quecksilber(I)-nitrat-1,4-dioxankomplex konnte durch Zugabe von 3 ml 1,4 Dioxan zu 10 ml einer 0,04 molaren Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach 2-tägigem Stehen im Kühlschrank bei +5°C gewonnen werden. Die Kristalle wurden nach dem Absaugen mit einem Gemisch Methanol/1,4-Dioxan (=1:2) gewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Trocknen im Hochvakuum wird der Ligand abgegeben.

D) Zu einer Lösung von 244 mg (0,5 mMol) des Makrotrizyklus (A) ($\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6$) in 10 ml Methanol gibt man langsam 280,6 mg $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 10 ml Methanol. Die erhaltene farblose Lösung wird am Hochvakuum bei 30°C vorsichtig eingedampft. Man erhält einen gelblichen Rückstand von $\text{Hg}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2$. 507 mg $\text{Hg}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2$ (= 0,5 mMol) werden in 20 ml Methanol gelöst und dazu eine 0,01 m Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol getropft. Es beginnt alsbald ein weißer Niederschlag auszufallen, der schnell abgesaugt und getrocknet werden muß. Seine Zusammensetzung ermittelte sich zu $\text{Hg}_6(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_6$.

In Tabelle 13 werden die dargestellten Quecksilber(I)-Komplexe, ihre Analysendaten und Schmelzpunkte beschrieben.

Tab. 13: Dargestellte Quecksilber(I)-Komplexe

Verbindung	Darst.- methode	Ausbeute %	Analysergebnisse [%]									
			C		H		N		Hg		AsF ₆	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Bis(diethylenglykoldimethyl- ether)diuecksilber(I)-di- nitrat (MG: 793,6)	A	98	18,16	17,85	3,55	3,39	3,53	3,09	50,55	49,80	-	-
Hg ₂ (C ₆ H ₁₄ O ₃) ₂ (NO ₃) ₂	A	87	22,76	22,58	4,30	3,87	3,33	2,93	47,56	47,90	-	-
Bis(diethylenglykoldimethyl- ether)diuecksilber(I)-di- nitrat (MG: 843,5)	A	42	20,91	21,14	3,95	3,22	-	-	42,68	42,20	-	-
Hg ₂ (C ₈ H ₁₈ O ₃) ₂ (NO ₃) ₂	A	42	20,91	21,14	3,95	3,22	-	-	42,68	42,20	-	-
Bis(diethylenglykoldimethyl- ether)diuecksilber(I)-di- perchlorat (MG: 918,4)	A	42	20,91	21,14	3,95	3,22	-	-	42,68	42,20	-	-
Hg ₂ (C ₈ H ₁₈ O ₃) ₂ (ClO ₄) ₂	A	42	20,91	21,14	3,95	3,22	-	-	42,68	42,20	-	-
(1,4-Dioxan)diuecksilber(I)- dintrat (MG: 613,3)	C	85	7,83	7,71	1,32	1,32	4,57	4,74	65,41	65,10	-	-
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·C ₄ H ₈ O ₂	C	85	7,83	7,71	1,32	1,32	4,57	4,74	65,41	65,10	-	-
(12-Krone-4)diuecksilber(I)- dintrat (MG: 701,3)	B	92	13,69	12,21	2,30	1,94	3,99	3,84	57,20	57,65	-	-
Hg ₂ (C ₈ H ₁₆ O ₄) ₂ (NO ₃) ₂	B	89	16,11	16,64	2,70	2,41	3,76	1,77	42,13	42,10	-	-
(15-Krone-5)diuecksilber(I)- dintrat (MG: 745,4)	B	89	16,11	16,64	2,70	2,41	3,76	1,77	42,13	42,10	-	-
Hg ₂ (C ₁₀ H ₂₀ O ₅) ₂ (NO ₃) ₂	B	89	16,11	16,64	2,70	2,41	3,76	1,77	42,13	42,10	-	-

Bis(15-krone-5)diquecksilber(I)-diperchlorat (MG: 1040,4)	8	64	23,07 23,34	3,88 3,92	-	-	38,56 30,30	-
Hg ₂ (C ₁₀ H ₂₀ O ₅) ₂ (ClO ₄) ₂ (18-krone-6)diquecksilber(I)-dintrat (MG: 789,4)	8	93	18,24 18,72	3,06 3,10	3,55 3,17	50,82 50,60	-	-
Hg ₂ (C ₁₂ H ₂₄ O ₆) ₂ (NO ₃) ₂ (Oicyclohexyl-18-krone-6)diquecksilber(I)-dintrat (MG: 897,5)	8	88	26,84 27,23	4,04 4,14	3,12 3,26	44,70 44,40	-	-
Hg ₂ (C ₂₀ H ₃₆ O ₆) ₂ (NO ₃) ₂ Bis(18-krone-6)diquecksilber(I)-diperchlorat (MG: 1128,5)	8	56	25,52 24,53	4,29 4,12	-	35,55 35,10	-	-
Hg ₂ (C ₁₂ H ₂₄ O ₆) ₂ (ClO ₄) ₂ (21-krone-7)diquecksilber(I)-dintrat (MG: 833,4)	8	91	20,16 20,64	3,39 3,59	3,36 1,45	48,14 47,35	-	-
Hg ₂ (C ₁₄ H ₂₈ O ₇) ₂ (NO ₃) ₂ (Oicyclohexyl-24-krone-8)diquecksilber(I)-dintrat (MG: 981,5)	8	97	29,34 29,67	4,11 4,69	2,65 2,66	40,87 40,65	-	-
Hg ₂ (C ₂₄ H ₄₀ O ₈) ₂ (NO ₃) ₂ Bis(dicyclohexyl-24-krone-8)diquecksilber(I)-diperchlorat (MG: 1512,8)	8	77	38,08 37,85	5,33 5,20	-	26,52 26,80	-	-
Hg ₂ (C ₂₄ H ₄₀ O ₈) ₂ (ClO ₄) ₂ (MG: 1512,8)								

(01benzo-24-krone-8)diueck-silber(I)-dinitrat (MG: 973,7)	B	92	29,58 29,41	3,31 3,43	2,88 2,01	41,20 40,85	-	-
Hg ₂ (C ₂₄ H ₃₂ O ₈)(NO ₃) ₂								
(01benzo-30-krone-10)diueck-silber(I)-dinitrat (MG: 1061,5)	B	89	31,66 32,02	3,80 3,86	2,64 2,38	37,79 37,20	-	-
Hg ₂ (C ₂₈ H ₄₀ O ₁₀)(NO ₃) ₂								
(Makrotizyklus A)diuecksilber(I)-dinitrat (MG: 1013,6)	D	98	28,42 28,30	4,77 5,12	8,29 8,64	39,58 39,30	-	-
Hg ₂ (C ₂₄ H ₄₈ N ₄ O ₆)(NO ₃) ₂								
(Makrotizyklus A)hexaqueck-silber(I)-hexanitrat (MG: 2064,0)	D	99	13,95 13,14	2,34 2,55	6,79 6,21	58,31 57,95	-	-
Hg ₆ (C ₂₄ H ₄₈ N ₄ O ₆)(NO ₃) ₆								
(01benzyl ether)diuecksilber(I)-dihexafluoroarsenat (MG: 977,1)	S ₀₂	69	17,19 17,29	1,44 1,25	-	41,06 41,15	38,57 37,95	
Hg ₂ (C ₁₄ H ₁₄ O)(AsF ₆) ₂								
Bis(methylphenyl ether)diueck-silber(I)-dihexafluoroarsenat (MG: 995,1)	S ₀₂	78	16,88 17,00	1,62 1,64	-	40,31 40,20	37,97 36,80	
Hg ₂ (C ₇ H ₈ O) ₂ (AsF ₆) ₂								
Bis(dibenzo-18-krone-6)diuecksilber(I)-dihexafluoroarsenat (MG: 1443,2)	S ₀₂	75	20,99 19,71	2,47 2,06	-	35,09 35,23	33,05 32,20	
Hg ₂ (C ₂₀ H ₂₈ O ₆) ₂ (AsF ₆) ₂								

2.2. Versuche zur Bestimmung der Löslichkeiten von
Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen in apolaren
Lösungsmitteln

2.2.1. Extraktionsversuche mit Polyether

Zur Durchführung von Versuchen zur Bestimmung der Löslichkeiten von Quecksilber(I)-Kronenether-Komplexen wurden 0,01 m Lösungen von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in H_2O hergestellt. Die Polyether wurden im organischen lipophilen Lösungsmittel Petrolether gelöst und dazu die äquivalente Menge $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in Form seiner wäßrigen Lösung gegeben. Nach 12-stündigem Rühren (400 U/min.) zur Erreichung des Gleichgewichts wurden die Quecksilberwerte in beiden Phasen bestimmt. Ein Blindwert wurde durch Versuch des Lösens von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in reinem Petrolether festgestellt.

2.2.2. Löslichkeitsbestimmungen von Quecksilber(I)-Komplexen

Die isolierten Quecksilber(I)-Kronenether-Verbindungen werden in 50 ml Petrolether gegeben. Nach 12-stündigem Rühren (400 U/min) auf dem Magnetrührer wird der Quecksilbergehalt nach Filtration der Lösung rhodanometrisch festgestellt.

3. Umsetzungen in flüssigem Schwefeldioxid

3.1. Bereitung von flüssigem SO_2

Gasförmiges Schwefeldioxid wird einer Gasflasche entnommen und zur Entfernung von SO_3 und Vortrocknung durch ein System von Waschflaschen mit konz. H_2SO_4 geleitet. Nach weiterer Trocknung, die beim Durchströmen eines Trockenrohrs, gefüllt mit

P_4O_{10} auf Trägermaterial erfolgt, wird das Gas in einer Kühlfalle kondensiert und vor weiterer Verwendung wenigstens 12 Stunden über P_4O_{10} aufbewahrt. Danach wird das getrocknete Schwefeldioxid in das Reaktionsgefäß umkondensiert, das vorher sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gespült worden war.

3.2. Herstellung von $Hg_2(AsF_6)_2$

Nach dem Einkondensieren von etwa 10 - 15 ml Schwefeldioxid wird unter N_2 -Schutzgasatmosphäre und unter strengem Feuchtigkeitsschluß eine bestimmte Menge (1 mmol) gelbes Hg_2F_2 eingebracht. Nun leitet man unter Rühren bei $-20^\circ C$ vorsichtig einige wenige Blasen gasförmiges AsF_5 so lange in die Suspension, bis sich eine farblose Lösung von $Hg_2(AsF_6)_2$ in flüss. Schwefeldioxid gebildet hat. Dabei ist ein Überschuß an AsF_5 zu vermeiden, das als Fluorierungsmittel wirken kann.

In die Lösung von $Hg_2(AsF_6)_2$ tropft man nun vorsichtig zwei Äquivalente des wasserfreien Liganden unter N_2 -Schutz zu, wobei kräftig gerührt wird. Anschließend werden die festen Niederschläge abfiltriert und mit flüss. SO_2 gewaschen, oder man läßt SO_2 bei Raumtemperatur langsam verdampfen, um den löslichen Komplex zu isolieren. Nach weiterer Reinigung werden die Verbindungen am Hochvakuum getrocknet.

4. Analysenmethoden

Die Quecksilberbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt:

a) Ca. 200 mg der Substanz wurden in verd. Salpetersäure gelöst, wobei manchmal leicht erhitzt werden mußte. Nach Zugabe einer 5%-igen Lösung von Natriumchlorid wurde Quecksilber(I) als Hg_2Cl_2 gravimetrisch bestimmt und der Niederschlag nach gründlichem Auswaschen des Liganden etwa eine Stunde bei 105°C getrocknet.

b) Bei Verbindungen mit Liganden, die sowohl in organischen Lösungsmitteln und Wasser schwerlöslich waren, wurde ca. 200 mg der Substanz in 10 ml heißer konz. Salpetersäure oxidativ gelöst. Nach Zutropfen einer gesättigten KMnO_4 -Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung wurde der Überschuß an KMnO_4 mit Eisen(II)-sulfat reduziert, bis sich die Lösung vollständig entfärbt hatte und das Quecksilber, das nun in der Oxidationsstufe +II vorlag, unter Zugabe von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung als Indikator mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung nach VOLHARD quantitativ bestimmt ¹⁶²⁾.

C-, H- und N-Bestimmungen wurden nach bekannten Verfahren der Mikroanalyse durchgeführt. Wegen des Quecksilbergehaltes der Verbindungen wurde eine Goldpulverfalle zur üblichen Rohrfüllung zugeschaltet. Für die Durchführung bedanke ich mich bei Herrn Brzinsky.

Hexafluoroarsenat wurde nach einem Verfahren von LANGE und MÜLLER ¹⁶³⁾ mit Nitron gravimetrisch bestimmt.

TGA-Messungen

Zur Überprüfung einiger C- und H-Werte wurden bei den Komplexen thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Dazu wurde ein

Thermogravimetric Analyzer 950 der Firma DU PONT verwendet.

5. Schwingungsspektren

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer des Modells CARY 82 der Firma VARIAN vermessen. Das Gerät wird mit einem Krypton-Ionen-Laser (647,1 nm) und einem Argon-Ionen-Laser (514,5 nm) der Firma SPECTRA PHYSICS (Modell 164) betrieben. Für die Durchführung der Messungen bedanke ich mich bei den Herren Diplomchemikern Emmert, Kreß, Haegler und Schröter.

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde das Doppelstrahl-Gitterspektrometer 621 und das Gitterstrahlspektrometer 257 von PERKIN-ELMER verwendet. Der Aufnahmebereich lag zwischen 4000 cm^{-1} und 200 cm^{-1} . Dabei wurden die Proben der einzelnen Substanzen je nach Beschaffenheit als KBr-Preßlinge, als Film oder Suspension in Tripen zwischen CsJ-Scheiben vermessen. Bei Frau Simon, sowie Herrn O'Brien darf ich mich für die Ausführung dieser Arbeiten bedanken.

6. Kernresonanzspektren

^1H -NMR-Messungen in flüssigem Schwefeldioxid wurden bei -30°C mit einem 60 MHz-Gerät der Firma JEOL, Tokio durchgeführt (CH_2Cl_2 als innerer Standard). Für die Aufnahme der Spektren bedanke ich mich bei den Herren Diplomchemikern Landgraf und Würstl.

^1H -NMR-Messungen (100 MHz) wurden mit einem Spektrometer PS 100 der Firma JEOL (in CD_3OD ; TMS als innerer Standard) im Institut für Organische Chemie von Herrn Prof. Dr. K. Geibel und Frau Meloch vorgenommen, denen mein aufrichtiger Dank gilt.

7. Potentiometrische Bestimmungen ¹²⁾

Die Aktivität des nicht komplexierten Kations Hg_2^{2+} wurde mit einer Pt-Elektrode bestimmt, die in elementares Quecksilber tauchte. Diese befand sich in einer Vertiefung des Bodens im Reaktionsgefäß. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelelektrode benutzt. Die Untersuchungen wurden unter N_2 -Schutzgas und bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zu einer 0,005 m $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Methanol, das einen Anteil von 20% Wasser aufwies, die Liganden aus einer Feinbürette zuge- tropft werden. Um ein Verdunsten der flüchtigen Ether aus- zuschalten, wurden 1 m Lösungen in Methanol verwendet. Die festen Kronenether wurden in kleinen Anteilen zugesetzt, ohne sie vorher zu lösen. In allen Fällen wurde vor jeder Messung wenigstens 1/2 Stunde gerührt, bei Zugabe von Festsubstanzen die Messungen erst nach vollständigem Lösen des Ethers aus- geführt. Um sicherzugehen, daß eine Gleichgewichtseinstel- lung erreicht worden war, wurde eine Messung nach weiterem 24-stündigem Rühren durchgeführt.

8. Röntgenographische Untersuchungen

Pulveraufnahmen wurden in einer Guinier-de-Wolf-II-Kamera der Firma Nonius unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (35 kV, 20 mA) am Siemens-Kristalloflex 4 hergestellt. Einkristallauf- nahmen wurden mit Weissenberg-Kameras der Firma Nonius, Delft, Explorer der Firma Stoe und an Precession-Kameras der Firma Nonius angefertigt. Die Auswertung erfolgte nach den üblichen

Methoden. Intensitätsmessungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts, Typ Y 290, Steuerung über PDP 11/45) mit durch Graphiteinkristall monochromatisierter $K\alpha$ -Molybdänstrahlung ($\lambda = 70,926 \text{ pm}$) ausgeführt. Berechnungen liefen auf der CD 3300 der Firma Control-Data des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg. Für die Ausführung dieser Arbeiten bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. G. Liehr und Herrn Ludwig.

9. Dichtebestimmungen

Die Dichtebestimmungen wurden mit einem Pyknometer von 3 ml Inhalt vorgenommen. Als flüssige Phase diente n-Hexan ($d_{20^\circ\text{C}} = 0,559 \text{ g cm}^{-3}$). Die Dichte der Kristalle wird nach folgender Gleichung errechnet:

$$\rho_{\text{Kr}} = \rho_{\text{Fl}} \cdot \frac{m_{\text{Kr}}}{m_{\text{Kr}} + (m_1 - m_2)}$$

mit ρ_{Fl} = Dichte der Eichflüssigkeit

m_{Kr} = Masse der Kristalle

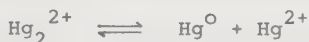
m_2 = Masse (Pyknometer + n-Hexan + Kristalle)

m_1 = Masse (Pyknometer + n-Hexan)

Der Einfluß des Gewichtes von Luft ist vernachlässigbar gering. Um die Eichflüssigkeit luftfrei zu erhalten, wurde das Pyknometer nach der Füllung jeweils ca. 15 min. in ein Ultraschallbad gegeben.

D. Zusammenfassung

Quecksilber(I)-Salze reagieren mit vielen Elektronenpaar-donatoren der 4., 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems entgegen früheren Ansichten zu stabilen Verbindungen, ohne daß das Quecksilber(I) nach der Gleichung



disproportioniert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden präparative, spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen durchgeführt, um das Verhalten der Hg-Hg-Bindung bei Koordination von Sauerstoffdonatoren zu studieren.

Die Stabilität der Hg-Hg-Bindung hängt von der Donorstärke der eingesetzten Liganden ab^{18,22)}, so daß durch die Wahl geeigneter Sauerstoffdonatoren stabile Quecksilber(I)-Komplexe zu erhalten sein sollten. Bereits vorliegende Untersuchungen über die "Basizitäten" von Sauerstoffverbindungen ließen die Gruppe der Ether als geeignete Liganden erscheinen. Zu den Reaktionen wurden aliphatische, zyklische und aromatische Ether mit einem Sauerstoffatom im Molekül eingesetzt. Bei ihnen erwies sich jedoch die Donorfähigkeit des Sauerstoffs als zu gering, um durch Verdrängung der H₂O-Molekeln an der Gruppierung (H₂O-Hg-Hg-OH₂)²⁺ zur Koordination zu gelangen. Dagegen konnten mit offenkettigen und zyklischen polyfunktionalen Ethern mit zwei und mehr Sauerstoffatomen im Molekül (Tab. 13) kristalline Quecksilber(I)-Verbindungen erhalten werden. In diesem Liganden liegt jeweils die Gruppierung (-CH₂CH₂O-) _n mit n > 2 vor, deren Anwesenheit für die Bildung

stabiler Quecksilber(I)-Verbindungen notwendige Voraussetzung zu sein scheint. Dies könnte darauf beruhen, daß durch Wechselwirkungen von Orbitalen der freien Elektronenpaare von Sauerstoffatomen ihre Energielagen in geeigneter Weise verändert, und sie dadurch zur Komplexbildung befähigt werden. Diese Wechselwirkungen lassen sich an der Gruppe der zyklischen Polyether mit Hilfe von UPS-Spektren und Betrachtungen der Orbitalsymmetrien veranschaulichen.

Makrozyklische Liganden mit Stickstoff- und Sauerstoffatomen im Molekül führten nur dann nicht zur Disproportionierung des Quecksilber(I), wenn Hg_2^{2+} in den Hohlraum des Moleküls eingebaut wird, wie dies im Falle des Makrotrizyklus $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6$ der Fall ist. Es konnte eine lösliche Verbindung der Zusammensetzung $\text{Hg}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_2$ isoliert werden, die weiteres Quecksilber(I) anzulagern vermag. Der entstehende unlösliche Komplex zeigt die Zusammensetzung $\text{Hg}_6(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6)(\text{NO}_3)_6$.

Die Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid als Lösungsmittel eröffnete weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen. Durch den Einsatz des kristallwasserfreien $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ sollten auch solche Komplexe erhalten werden, deren Darstellung in protischen Lösungsmitteln daran scheitert, daß die Liganden nicht in der Lage sind, das am Hg_2^{2+} -Kation koordinierte Wasser zu verdrängen. Es konnte gezeigt werden, daß aromatische Ether in flüssigem Schwefeldioxid stets mit ihrem π -Ringsystem an Quecksilber(I) koordinieren. Bei Reaktionen von aliphatischen Ethern ergeben sich zwar Hinweise auf die Bildung einer Hg-O-Bindung, analysenreine Verbindungen konnten jedoch nicht gewonnen werden.

Die erhaltenen Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen wurden mit Hilfe von Elementaranalysen und spektroskopischen Methoden charakterisiert. Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindungen mußten Festkörperschwingungsspektren vermessen werden. Dabei konnten durch Vergleich der Spektren bei einigen Quecksilber(I)-Komplexen Zuordnungen getroffen werden, da die freien Liganden spektroskopisch untersucht worden waren. Weiterhin konnte die Lage der ramanaktiven $\nu(\text{Hg-Hg})$ -Bande aufgezeigt werden, deren Frequenz sich bei der Bildung von Quecksilber(I)-Addukten charakteristisch verändert.

Es wurden weiterhin Versuche unternommen, um geeignete Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen zu erhalten. Eine Strukturbestimmung gelang bei der Verbindung (1,4-Dioxan)-diquecksilber(I)-dinitrat



In ihrer Elementarzelle ist eine Formeleinheit enthalten, dabei bilden 1,4-Dioxan und Quecksilber(I)-Ionen stark gewinkelte Ketten. Die Hg-O-Abstände zu den Sauerstoffatomen des 1,4-Dioxans sind allerdings wesentlich größer als die Abstände zu den Sauerstoffatomen der Nitrationen, die in einer nahezu linearen Anordnung (Winkel Hg-Hg-O: 172°) als nächste Nachbarn fungieren. Diese Tatsache weicht erheblich von den bisher gefundenen Verhältnissen in Quecksilber(I)-Komplexen ab, in denen stets die Heteroatome der Liganden näher am Quecksilber(I) zu liegen kamen. Der gefundene Hg-Hg-Abstand von 250 pm liegt im bisher beobachteten Bereich von 248 - 253 pm.

E. L I T E R A T U R Ü B E R S I C H T

- 1) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. Quecksilber Teil B, Lief. 2, 8. Aufl., S. 403, 424, 722, 820, Verlag Chemie Weinheim 1967.
- 2) W.GULEWITSCH, Ber. 37, 1560 (1904).
- 3) R.W.TURNER und E.L.AMMA,
J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2411 (1966).
- 4) P.A.W.DEAN, D.G.IBBOTT und J.B.STROTHERS,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1973, 626.
- 5) P.A.W.DEAN, D.G.IBBOTT und J.B.STROTHERS,
Can.J.Chem. 54, 166 (1976).
- 6) G.BECK, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
- 7) C.A.KRAUS,
J.Amer.Chem.Soc. 35, 1732 (1913).
- 8) K.HUTTNER und S.KNAPPE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 190, 27 (1930).
- 9) B.LACHOWITZ und F.BANDROWSKI,
Monatsh. 9, 510 (1888).
- 10) K.BRODERSEN und L.KUNKEL,
Chem.Ber. 91, 2698 (1958).
- 11) K.BRODERSEN, D.BREITINGER und J.LIMMER,
Chem.Ber. 103, 2388 (1970).
- 12) T.H.WIRTH und N.DAVIDSON,
J.Amer.Chem.Soc. 86, 4314 (1964).
- 13) K.BRODERSEN und N.HACKE,
Chem.Ber. 107, 2185 (1974).
- 14) K.BRODERSEN, N.HACKE und G.LIEHR,
Z.Anorg.Allg.Chem. 409, 1 (1974).
- 15) D.L.KEPERT und D.TAYLOR,
Austr.J.Chem. 27, 1199 (1974).

- 16) R.EDER,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
- 17) H.MENNE,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
- 18) K.BRODERSEN, R.EDER und H.MENNE,
Chem.Ber. 109, 2762 (1976).
- 19) R.DÖLLING,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- 20) G.TAUBMANN,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- 21) R.A.POTTS und A.L.ALLRED,
Inorg.Chem. 82, 379 (1970).
- 22) W.RÖLZ,
Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
- 23) K.BRODERSEN, G.LIEHR und W.RÖLZ,
Z.Anorg.Allg.Chem. 428, 166 (1977).
- 24) K.BRODERSEN und M.ROSENTHAL,
Chem.Ber. 110, 3292 (1977).
- 25) K.BRODERSEN, G.LIEHR und M.ROSENTHAL,
Chem.Ber. im Druck.
- 26) A.G.GALINOS,
J.Amer.Chem.Soc. 82, 3032 (1960).
- 27) P.A.LAURENT und P.TARTE,
Bull.Soc.Chim.France 1957, 403.
- 28) Deutsches Arzneibuch Kommentar, 7. Ausg. 1968, 2. Aufl.,
Wissenschaftl. Verlagsanstalt mbH Stuttgart 1973, S. 1239.
- 29) L.PAOLINO,
Gazz.Chim.Ital. 87, 408 (1957).
- 30) B.J.AYLETT,
in "Comprehensive Inorg.Chem. 3", Pergamon Press 1973, 292.
- 31) N.G.VANNERBERG,
Progr.Inorg.Chem. 4, 125 (1962).

- 32) S.SCANICAR,
Acta Cryst. 9, 956 (1956).
- 33) K.AURIVILIUS,
Acta Chem.Scand. 10, 852 (1956).
- 34) G.JOHANSSON,
Acta Chem.Scand. 20, 553 (1966).
- 35) M.J.TAYLOR,
"Metal-To-Metal Bonded States", Academic Press London-
New York-San Francisco 1975, S. 17.
- 36) M.GRDENIC, M.SIKIRICA und S.VICKOVIC,
Acta Cryst. B 31, 2174 (1975).
- 37) H.STAMMREICH und T.T.SANS,
J.Mol.Struct. 1, 55 (1968).
- 38) E.DORM,
Acta Chem.Scand. 25, 1655 (1971).
- 39) E.DORM,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1971, 466.
- 40) A.ROGSTAD,
Acta Chem.Scand. 27, 57 (1973).
- 41) E.DORM,
Acta Chem.Scand. 21, 2834 (1967),
- 42) M.J.WARE,
in "Essays in Structural Chemistry", MacMillan London, S.404.
- 43) E.DORM,
Acta Chem.Scand. 23, 1607 (1969).
- 44) B.KAMENAR und B.KAITNER,
Acta Cryst. B 29, 1666 (1973).
- 45) H.PUFF, G.LORBACHER und R.SKRAUBS,
Z.Kristallogr. 122, 156 (1965).
- 46) N.R.DAVIDSON und L.E.SUTTON,
J.Chem.Soc. 1942, 565.

- 47) M.SIKIRICA und D.GRDENIC,
Acta Cryst. B 30, 144 (1974).
- 48) B.LINDH,
Acta Chem.Scand. 21, 2743 (1967).
- 49) D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. Dalton 1973, 392.
- 50) D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. Dalton 1973, 1658.
- 51) L.G.HEPLER und G.OLOFSSON,
Chem.Rev. 75, 585 (1975).
- 52) K.JOERGENSEN, Adv.Chem.Phys. 8, 52 (1965).
- 53) C.E.COFFEY, L.LEWIS und R.S.NYHOLM,
J.Chem.Soc. 1964, 1741.
- 54) R.S.MULLIKEN,
J.Phys.Chem. 56, 295 (1952).
- 55) J.D.DUNITZ und L.E.ORGEL,
Adv.Inorg.Chem. and Radiochem. 2, 1 (1960).
- 56) H.L.ROBERTS,
Adv.Inorg.Chem. and Radiochem. 11, 309 (1968).
- 57) J.LEWIS,
Pure Appl.Chem. 10, 11 (1965).
- 58) J.R.DURING, K.K.LAU, G.NAGAJARAM, M.WALKER und J.BRAGIN,
J.Chem.Phys. 50, 2130 (1969).
- 59) D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. Dalton 1973, 893.
- 60) D.L.KEPERT, D.TAYLOR und A.H.WIHTE,
Inorg.Chem. 11, 1639 (1973).
- 61) R.C.ELDER, J.HALPERN und J.S.BOND,
J.Amer.Chem.Soc. 89, 6877 (1967).
- 62) B.D.CUTFORTH, R.J.GILLESPIE und P.K.UMMAT,
Rev.Chim.Min. 13, 119 (1976).

- 63) P.A.W.DEAN und D.G.IBBOTT,
Can.J.Chem. 54, 177 (1976).
- 64) N.SIMON,
Angew.Chem. 76, 772 (1964).
- 65) R.G.PEARSON,
J.Chem.Educ. 45, 581 (1968).
- 66) D.P.LORENZ, E.LINDNER und W.REUTHER,
Chem.Ber. 110, 1119 (1977).
- 67) M.A.HUSSEIN, D.J.MILLEN und G.W.MINES,
J.Chem.Soc. Faraday II 1976, 686.
- 68) S.SEARLES und M.TAMRES,
in S.Patai "The Chemistry of Ether linkage",
Interscience Publishers 1967, S. 243.
- 69) R.L.BURNS jr.,
Chem.Rev. 54, 615 (1954).
- 70) E.M.ARNETT,
in "Progress in physical organic Chemistry" Bd. 1,
Interscience Publishers 1963, S. 323.
- 71) J.DUCOM,
J.Organomet.Chem. 59, 83 (1973).
- 72) H.H.SISLER und J.G.WHANGER,
J.Amer.Chem.Soc. 75, 5188 (1953).
- 73) M.A.HUSSEIN und D.J.MILLEN,
J.Chem.Soc. Faraday II 1976, 693.
- 74) H.H.SISLER, B.RUBUR und H.SCHECHTER,
J.Amer.Chem.Soc. 74, 877 (1952).
- 75) J.V.GALAKHOV, L.L.DIMITREVSII, S.G.KATALNIKOV und
O.B.MODESTOVA,
Tr.Mosk.Khim. - Tekhnol. Inst. 75, 92 (1973),
zit. nach C.A. 81, 119766 s.

- 76) F.A.COTTON und G.WILKINSON,
Anorganische Chemie, 2. verb. Auflage, Verlag Chemie
Weinheim 1968, S. 778.
- 77) Organikum, 9. überarbeitete Aufl.,
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1970, S. 550.
- 78) A.G.GALINOS und A.PAPADIMITRIOU,
Monatsh. 105, 1228 (1958).
- 79) H.FUNK und H.KÖHLER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 294, 233 (1958).
- 80) A.STREITWIESER,
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry",
John Wiley and Sons New York 1961.
- 81) P.KOVACIC und J.J.HILLER,
J.Org.Chem. 30, 1581 (1965).
- 82) W.ZEIL und J.WINTER,
C. 1962, 9270.
- 83) E.KURRAS,
Naturwiss. 46, 171 (1959).
- 84) G.WULFBERG, R.WEST und V.N.MALLIKARJUNA,
J.Organomet.Chem. 86, 303 (1975).
- 85) E.L.MUETTERTIES, T.A.BITHER, M.W.FARLOW und D.D.COFFMANN,
J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 52 (1960).
- 86) K.H.THIELE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 319, 183 (1962).
- 87) S.SEARLES, M.TAMRES und E.R.LIPPINCOTT,
J.Amer.Chem.Soc. 75, 2775 (1953).
- 88) L.H.MEYER, A.SAIKA und H.S.GUTOWSKY,
J.Amer.Chem.Soc. 75, 4567 (1953).
- 89) N.H.CROMWELL und M.A.GRAAFF,
J.Org.Chem. 17, 414 (1952).
- 90) R.WEST, D.L.POWELL, M.T.K.LEE und L.S.WHATLEY,
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3227 (1964).

- 91) F.J.CIAFFI und S.T.ZENCHELSKY,
J.Phys.Chem. 67, 357 (1963).
- 92) A.B.BERKOVEC,
J.Org.Chem. 23, 828 (1958).
- 93) C.AGAMI und M.CAILLOT,
Bull.Soc.Chim.France 1969, 1990.
- 94) J.UGELSTAD und O.A.ROGSTAD,
Acta Chem.Scand. 18, 474 (1964).
- 95) C.C.CHAN, K.H.WONG und J.SMID,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 1955 (1970).
- 96) J.SMID und M.A.GRAETENS,
J.Phys.Chem. 77, 2377 (1973).
- 97) R.IWAMOTO,
Bull.Chem.Soc.Jap. 46, 1127 (1973).
- 98) K.BRODERSEN und R.EDER,
Chem.Ber. 110, 2392 (1977).
- 99) R.IWAMOTO,
Spectrochim.Acta 27 A, 2385 (1971).
- 100) K.MACHIDA und T.MIYAZAWA,
Spectrochim. Acta 20, 1865 (1964).
- 101) H.MATSUURA, T.MIYAZAWA und K.MACHIDA,
Spectrochim. Acta 29 A, 771 (1973).
- 102) J.H.SUH und K.SAENGER,
Angew.Chem. 90, 565 (1978).
- 103) H.M.GAGER, J.LEWIS und M.J.WARE,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1966, 616.
- 104) M.R.ROSENTHAL,
J.Chem.Educ. 50, 331 (1973).
- 105) B.J.HATHAWAY und A.E.UNDERHILL,
J.Chem.Soc. 1961, 3091.
- 106) H.D.ZOOK und T.L.RUSSO,
J.Amer.Chem.Soc. 82, 1258 (1960).

- 107) D.H.EARGLE,
J.Org.Chem. 28, 1703 (1963).
- 108) L.F.HATCH und G.D.EVERETT,
J.Org.Chem. 33, 2551 (1968).
- 109) G.W.A.FOWLES, D.A.RICE und R.A.WALTON,
Spectrochim.Acta 26 A, 143 (1970).
- 110) P.TARTE und P.A.LAURENT,
Bull.Soc.Chim.France 1957, 403.
- 111) F.E.MALHERBE und H.J.BERNSTEIN,
J.Amer.Chem.Soc. 74, 4408 (1952).
- 112) D.A.RAMSAY,
Proc.Roy.Soc. (London) A 190, 562 (1962).
- 113) R.P.J.COONEY und J.R.HALL,
Austr.J.Chem. 25, 1159 (1972).
- 114) P.L.GOGGIN und C.A.WOODWARD,
Trans.Farad.Soc. 58, 1495 (1962).
- 115) O.HASSEL und J.HVOSLEF,
Acta Chem.Scand. 8, 1953 (1954).
- 116) K.NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
2. Aufl., Wiley Interscience New York 1970, S. 121.
- 117) J.C.BARNES und C.S.DUNCAN,
Inorg.Chim.Acta 7, 404 (1973).
- 118) D.A.SWEIGART und D.W.TURNER,
J.Amer.Chem.Soc. 94, 5599 (1972).
- 119) J.H.D.ELAND,
Photoelectron Spectroscopy, Butterworth London 1974.
- 120) A.LUTTRINGHAUS und K.ZIEGLER,
Ann. 528, 155, 181, 211 (1937).
- 121) C.J.PEDERSON,
J.Amer.Chem.Soc. 89, 7017 (1967).

- 122) M.R.TRUTER,
in "Structure and Bonding", Vol 16, Springer-Verlag
Berlin 1973, S. 71 und dort zit. Lit.
- 123) J.M.LEHN,
in "Structure and Bonding", Vol. 16, Springer-Verlag
Berlin 1973, S. 1 und dort zit. Lit.
- 124) D.J.OLSZANSKI und G.A.MELSON,
Inorg. Chim.Acta 26, 263 (1978).
- 125) A.KNÖCHEL, J.KNOPF, J.OEHLER und G.RUDOLPH,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 14, 61 (1978).
- 126) D.BRIGHT und M.R.TRUTER,
Nature (London) 225, 176 (1970).
- 127) C.J.PEDERSEN,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 386 (1970).
- 128) D.L.HUGHES,
J.Chem.Soc. Dalton 1975, 2374.
- 129) N.S.POONIA und M.R.TRUTER,
J.Chem.Soc.Dalton 1973, 2064.
- 130) A.KNÖCHEL, J.KLIMES und G.RUDOLPH,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 11, 787 (1975).
- 131) D.G.PARSONS und J.N.WINGFIELD,
Inorg.Chim.Acta 18, 263 (1976).
- 132) C.BRONTY, P.SPINAT, A.WHULER und P.HERPIN,
Acta Cryst. B 33, 1913, 1920 (1977).
- 133) D.LIVE und S.J.CHAN,
J.Amer.Chem.Soc. 98, 3769 (1976).
- 134) G.W.GOKEL und H.D.DURST,
Aldrichimica Acta 9, 3 (1976).
- 135) J.GOLDBERG,
Acta Cryst. B 31, 754 (1975).
- 136) A.C.L.SU und J.F.WEIHNER,
Inorg.Chem. 7, 176 (1968).

- 137) I.P.RYNZANOV und V.D.CISTOTA,
Trugy Magnitogorsk. gorno-metallurg. Inst. Nr. 16,
S. 146 (1958), zit. nach C.A. 1959, 6874.
- 138) J.M.LEHN, B.DIETRICH und J.P.SAUVAGE,
Tetrahedron Lett. 34, 2885 (1969).
- 139) J.M.LEHN und J.P.SAUVAGE,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1971, 440.
- 140) J.M.LEHN, J.P.SAUVAGE und B.DIETRICH,
J.Amer.Chem.Soc. 92, 2916 (1970).
- 141) B.METZ, D.MORAS und R.WEISS,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1971, 444.
- 142) B.METZ, D.MORAS und R.WEISS,
J.Amer.Chem.Soc. 93, 1806 (1971).
- 143) J.M.LEHN, B.DIETRICH, J.P.SAUVAGE und J.BLANZAT,
Tetrahedron 29, 1625 (1973).
- 144) R.ANSCHÜTZ und F.BIERNAUX,
Ann. 273, 64 (1890).
- 145) H.STETTER und J.MARX,
Ann. 607, 59 (1957).
- 146) H.C.BROWN und P.HEIM,
J.Amer.Chem. Soc. 86, 3566 (1954).
- 147) J.M.LEHN,
persönl. Mitteilung.
- 148) J.M.LEHN und J.SIMON,
Helv.Chim.Acta 60, 141 (1977).
- 149) R.WIEST und R.WEISS,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1973, 678.
- 150) J.CHENEY, J.M.LEHN, J.P.SAUVAGE und M.E.STUBBS,
J.Chem.Coc.Chem.Comm. 1972, 1100.
- 151) J.M.LEHN und M.E.STUBBS,
J.Amer.Chem.Soc. 96, 4011 (1974).

- 152) E.NEWBURY,
Trans. Electrochem. Soc. 69, 611 (1936).
- 153) K.KÖHLER,
Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1970.
- 154) F.L.COOK, T.C.CARUSO, M.P.BYRNE, C.N.BOWERS,
D.H.SPECK und C.L.LIOTTA,
Tetrahedron Lett. 1974, 4029.
- 155) E.SCHREINER und O.E.FRIVOLD,
Z.Phys.Chem. 124, 4 (1926).
- 156) Olin Mathieson Chem. Corp., USP 2837574 (1956).
- 157) J.C.DOWN, J.LEWIS, B.MOORE und G.WILKINSON,
J.Chem.Soc. 1959, 1767.
- 158) G.W.GOKEL, D.J.CRAM, C.L.LIOTTA, H.P.HARRIS und F.L.COOK,
J.Org.Chem. 39, 2445 (1974).
- 159) C.J.PEDERSEN,
Org.Synth. 52, 66 (1972).
- 160) J.DALE und P.O.KRISTIANSEN,
Acta Chem.Scand. 26, 1471 (1972).
- 161) C.J.PEDERSEN,
USP 1149229 (1967).
- 162) G.MÜLLER,
Praktikum der quantitativen Analyse, 10. Aufl.,
S.Hirzel Verlag Leipzig 1968, S. 143.
- 163) W.LANGE und E.MÜLLER,
Chem.Ber. 61, 799 (1928).

Lebenslauf

Rainer Eder,

geboren am 10.11.1948 in Freudenberg/Kreis Amberg;

Sohn des Polizeibeamten Hans Eder und seiner Ehefrau Margot,
geb. Sachs.

Verheiratet seit 8.09.1978 mit Carla Eder, geb. Bieling

Schulbildung:

1954 - 1959 Grundschule in Freudenberg-Wutschdorf

1959 - 1968 Gregor-Mendel-Gymnasium Amberg

23.07.1968 Reifezeugnis.

Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg

ab WS 1968 / 69 Studium der Chemie

28.02.1972 Diplom-Chemiker-Vorexamen

ab SS 1972 Studium der Pharmazie

4.11.1974 1. Teil des Staatsexamens in Pharmazie

1.11.1975 Diplom-Chemiker-Hauptexamen
(einschließlich Diplomarbeit)

8.05.1978 2. Teil des Staatsexamens in Pharmazie

Tätigkeit am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg:

ab 1.03.1975- Studentische Hilfskraft bzw.

16.03.1976 wissenschaftliche Hilfskraft

ab 16.03.1976- Verwalter der Dienstgeschäfte

30.05.1978 eines wissenschaftlichen Assistenten

Ab 1.06.1978 Pharmaziepraktikum in der Berolina-Apotheke,
Fürth.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197